



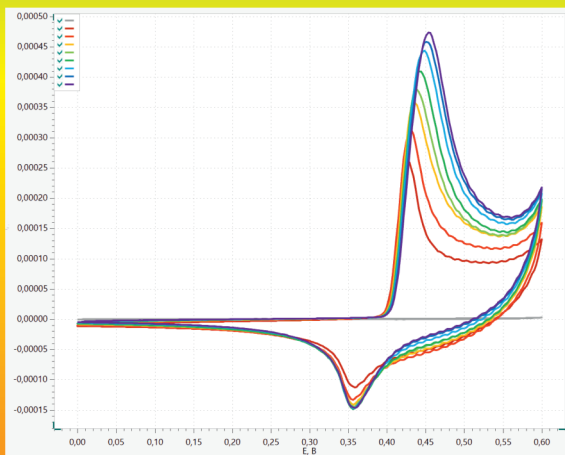
Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Химико-  
технологический  
институт

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано  
методическим советом Уральского федерального университета  
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,  
обучающихся по направлениям подготовки  
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология», 04.03.01 «Химия»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2019

УДК 543.55(07.58)

ББК 24.46я73

П64

А в т о р ы:

Н. А. Малахова, А. В. Ивойлова, Н. Н. Малышева,  
С. Ю. Сараева, А. В. Охонин

Под общей редакцией С. Ю. Сараевой

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета  
(заведующий кафедрой доктор химических наук,  
профессор *Н. Ю. Стожко*);

*И. Г. Первова*, доктор химических наук, профессор  
(Уральский государственный лесотехнический университет)

**Потенциометрические** и вольтамперометрические методы  
П64 исследования и анализа : учеб.-метод. пособие / [Н. А. Малахова, А. В. Ивойлова, Н. Н. Малышева, С. Ю. Сараева, А. В. Охонин ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 160 с.

ISBN 978-5-7996-2617-4

В учебно-методическом пособии подробно излагаются теоретические основы методов потенциометрии и вольтамперометрии, рассматриваются практические вопросы применения этих методов для анализа и исследований, приводятся методические указания к выполнению лабораторных работ по данным методам.

Для студентов бакалавриата и магистратуры Химико-технологического института УрФУ, изучающих аналитическую химию, физико-химические методы исследования, электрохимические методы анализа.

УДК 543.55(07.58)

ББК 24.46я73



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений и обозначений .....	5
Предисловие .....	7
Введение .....	8
<b>Раздел 1. Прямая потенциметрия .....</b>	<b>10</b>
Основы прямой потенциметрии .....	10
<i>Лабораторная работа 1</i>	
Количественное определение ионов кальция в водах методом ионометрии .....	21
<i>Лабораторная работа 2</i>	
Количественное определение хлорид-ионов в водах методом ионометрии .....	30
<i>Лабораторная работа 3</i>	
Изучение кинетики экстрагирования антиоксидантов из растительного сырья с использованием редокс-электрода .....	37
<b>Раздел 2. Вольтамперометрия в анализе водных растворов .....</b>	<b>45</b>
Основы вольтамперометрии .....	45
<i>Лабораторная работа 4</i>	
Выбор оптимальных условий адсорбционного концентрирования ионов хрома (VI) .....	61
<i>Лабораторная работа 5</i>	
Определение меди методом анодной ИВА на печатных электродах, модифицированных наночастицами золота .....	72
<i>Лабораторная работа 6</i>	
Определение никеля методом адсорбционной ИВА с использованием ТУЭ, модифицированных пленкой висмута .....	86
<i>Лабораторная работа 7</i>	
Влияние формы задаваемого напряжения на аналитические параметры при вольтамперометрическом определении меди .....	94
<b>Раздел 3. Изучение кинетики электрохимических процессов .....</b>	<b>108</b>
Обратимость электрохимических процессов .....	108
Механизм электродных процессов .....	110

Циклическая вольтамперометрия .....	114
Метод вращающегося дискового электрода .....	117
Хроноамперометрия .....	120
Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	123
<i>Лабораторная работа 8</i>	
Оценка некоторых кинетических характеристик обратимых и необратимых электрохимических реакций .....	125
<i>Лабораторная работа 9</i>	
Расчет кинетических параметров процесса электровосстановления нитрогруппы препарата «Триазавирин»® методом вращающегося дискового электрода .....	135
<i>Лабораторная работа 10</i>	
Изучение электрохимических характеристик модифицированных сажей толсто пленочных углеродсодержащих электродов .....	140
<i>Лабораторная работа 11</i>	
Изучение каталитических характеристик хлорида кобальта (II) в ацетонитриле в электрохимическом окислении холестерина на дисковом платиновом электроде .....	148
Список рекомендуемой литературы .....	159

## СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АДИВА	адсорбционная инверсионная вольтамперометрия
АН	ацетонитрил
АО	антиоксиданты
АОА	антиоксидантная активность, моль-экв/дм <sup>3</sup>
АР	аттестованный раствор
АС	аналитический сигнал
ВА	вольтамперометрия, вольтамперометрический
ВДЭ	вращающийся дисковый электрод
ВЭ	вспомогательный электрод
ГСО	Государственный стандартный образец
ДИ	дифференциально импульсный (режим регистрации)
ДМГ	диметилглиоксим
ДФК <sub>д</sub>	1,5-дифенилкарбазид
ДФК <sub>н</sub>	дифенилкарбазон
ДЭС	двойной электрический слой
ИВА	инверсионная вольтамперометрия
ИМС	интерметаллическое соединение
ИСПМС	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ИСПТ	ионоселективный полевой транзистор
ИСЭ	ионоселективный электрод
КвВ	квадратно-волновой (режим регистрации)
ЛП	линейный потенциостатический (режим регистрации)
ЛР	линейная развертка (потенциала)
ос. ч.	особо чистое (вещество)
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПК	персональный компьютер
ПО	программное обеспечение
ПР	произведение растворимости (малорастворимого соединения)
ПрО	предел обнаружения
РКЭ	ртутный капающий электрод
РЭ	рабочий электрод
СО	стандартный образец
СУЭ	стеклоуглеродный электрод

ТУЭ	толсто пленочный углеродсодержащий электрод
ТУЭ/К	ТУЭ, модифицированный каломелью
ТУЭ/СВ	ТУЭ, модифицированный сажой
ТГЭ	толсто пленочный графитсодержащий электрод
ТХАК	тетрахлораурат калия, $\text{KAuCl}_4$
УЗ	ультразвук, ультразвуковой
УН	углеродные наноматериалы
УПЭ	угольно-пастовый электрод
ХА	хроноамперометрия
ЦВА	циклическая вольтамперограмма, циклическая вольтамперометрия
ЦН	цитрат натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
ч. д. а.	чистое для анализа (вещество)
х. ч.	химически чистое (вещество)
ЭДС	электродвижущая сила
ЭИС	электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭС	электрод сравнения
$a$	активность ионов (моль/дм <sup>3</sup> )
$E$	электродный потенциал, В
$E^0$	стандартный электродный потенциал, В
$E_{1/2}$	потенциал полуволны, В
$F$	постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль)
$I$	ток, А, мкА
$I_d$	предельный диффузионный ток, А, мкА
$I_c$	емкостный ток, А, мкА
$I_\Phi$	фарадеевский ток, А, мкА
$i$	плотность тока, А/м <sup>2</sup>
$n$	число электронов, заряд иона
$R$	универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль · К))
$S$	крутизна электродной функции
$T$	абсолютная температура, К
$v$	скорость развертки потенциала, В/с
$U$	напряжение, В
$Z$	импеданс, Ом
$\lambda$	длина волны излучения, нм
$\vartheta$	разность фаз между напряжением и током

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программами дисциплин бакалавриата 3–4-х курсов и магистратуры, посвященных электрохимическим методам. Оно содержит большую теоретическую часть по методам прямой потенциометрии, в том числе по ионометрии и редоксметрии, инверсионной вольтамперометрии, включая способы модифицирования электродов и режимы развертки потенциала, а также по исследованию кинетики электрохимических процессов. В последнем разделе рассмотрены критерии обратимости электрохимических процессов, предложены к изучению такие методы исследования кинетики, как циклическая вольтамперометрия, метод вращающегося дискового электрода, хроноамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия.

По каждому разделу представлены лабораторные работы с описанием используемого аналитического оборудования, программного обеспечения и алгоритма выполнения.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди современных методов и средств, которыми располагает аналитическая химия, достаточно заметное место по широте и частоте использования занимают методы электрохимического анализа. Области практического применения этой группы методов в анализе в основном сформировались более полувека назад, хотя некоторые из них, например электрогравиметрический метод и потенциометрическое титрование, известны значительно раньше.

Особенность методов электрохимического анализа состоит в использовании процессов, связанных с переносом электрических зарядов. При этом аналитический сигнал (АС) зависит от одного или нескольких физических параметров: равновесного или неравновесного электродного потенциала, потенциала окисления или восстановления, скорости массопереноса вещества в зону реакции на электроде, тока электролиза или количества электричества, пошедшего на него, электропроводности, емкости двойного электрического слоя и др. Таким образом, в электрохимическом анализе аналитическим сигналом служит электрический параметр, величина которого зависит от содержания (массы, концентрации) или качества (природы) определяемого компонента. Природа сигнала, который измеряют соответствующим прибором, и определяет название метода. Наиболее востребованными методами анализа, которые и будут представлены в учебно-методическом пособии, являются:

- прямая потенциометрия – точное измерение величины электродного потенциала относительно электрода сравнения и нахождение по уравнению Нернста активности потенциалопределяющего иона в растворе;
- вольтамперометрия (прямая и инверсионная) – метод анализа, основанный на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда электрический потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения.

Наряду с использованием в аналитической практике методы электрохимического анализа успешно применяют для изучения электрохимических процессов. Например, из зависимости величины сигнала от времени можно получить полезные кинетические данные. Предложены простые критерии для анализа формы циклических вольтамперограмм. С их помощью на основе зависимостей потенциалов пиков и токов пиков от скорости сканирования потенциала можно довольно просто определить константы скорости гетерогенного переноса электронов или гомогенных химических реакций, сопутствующих стадии переноса заряда. В настоящем пособии для изучения ряда конкретных электрохимических процессов даны примеры практического использования указанных подходов:

- амперометрии – измерения предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при фиксированном потенциале индикаторного электрода относительно электрода сравнения;
- циклической вольтамперометрии с треугольной формой развертки потенциала;
- электрохимической импедансной спектроскопии – метода, основанного на измерении импеданса электрохимической ячейки или электрода как функции от частоты.

## Раздел 1

# ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

### Основы прямой потенциометрии

Метод прямой потенциометрии, применяемый для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе, основан на измерении потенциала индикаторного (рабочего, измерительного) электрода или электродвижущей силы (ЭДС, В) электрохимической ячейки:

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы катода и анода исследуемой цепи соответственно, В.

В потенциометрии, относящейся к равновесным методам электрохимического анализа, принято измерять потенциал при отсутствии тока во внешней цепи, так как при этом не нарушается соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности индикаторного электрода, определяющее величину его потенциала ( $E$ , В) по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $E^0$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы. На практике активности обычно заменяют на концентрации, так как в разбавленных растворах они приближенно равны последним.

Поскольку потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно, измерения всегда проводят при помощи



двух электродов в составе электродной пары: индикаторного и электрода сравнения (электрода с постоянным потенциалом, величина которого по отношению к стандартному водородному электроду точно известна).

Природа возникновения потенциала различна. Можно выделить три основные группы потенциалов индикаторного электрода, дающего отклик на присутствие определяемого компонента:

1. Редокс-потенциалы, связанные с материалом электрода;
2. Редокс-потенциалы, не связанные с материалом электрода, химически инертного по отношению ко всем присутствующим в растворе веществам;

3. Мембранные потенциалы, для которых разность потенциалов, появляющаяся на мембране, измеряется с помощью пары других, возможно, одинаковых электродов. Измеряемый потенциал генерируется за счет разности концентраций (активностей) на противоположных сторонах мембраны, которая должна обладать относительно высокой специфичностью, т. е. способностью абсорбировать или пропускать преимущественно ионы одного вида.

Измерение потенциалов 1-й группы реализовано в электродах I и II рода. *Электроды I рода* – это металл (или неметалл), погруженный в раствор, содержащий его ионы. Примером наиболее распространенного электрода I рода является серебряный электрод  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . В такой системе устанавливается равновесие  $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{M}^0$ , и уравнение Нернста можно записать в виде

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{\text{M}^{n+}}.$$

В этом случае активность атомов металла в электроде принимается равной единице. Следует заметить, что не всем металлическим электродам присуще свойство обратимости. Многие металлы покрываются на воздухе пассивирующим слоем оксида (электроды из алюминия, вольфрама, хрома и др.) и либо совсем не реагируют на изменение концентрации своих ионов, либо реагируют только на существенное изменение концентрации. Кроме того, металлические электроды нельзя применять в растворах, содержа-

щих ионы металлов, расположенных правее в ряду напряжений, поскольку возможно вытеснение одного металла другим. И наконец, металлы, растворимые в кислотах, не могут быть использованы как индикаторные электроды в кислых растворах.

Избежать указанных трудностей позволяют *электроды II рода*, потенциал которых связан с активностью вещества косвенным образом через химическое равновесие. Как правило, они представляют собой металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения и погруженный в раствор растворимой соли, содержащей тот же анион, что и малорастворимое соединение. Иногда используют электроды, содержащие насыщенный раствор электролита с анионом малорастворимой соли. В общем виде электрод второго рода представляет систему



В соответствии с уравнением Нернста его потенциал можно найти из выражения

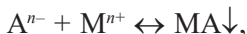
$$E_{MA/A^{n-}, M} = E_{MA/A^{n-}, M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{n-}}}, \quad (1.1)$$

где  $a_{MA}$  — активность малорастворимого соединения на поверхности электрода;  $a_M$  — активность атомов в металле;  $a_{A^{n-}}$  — активность аниона  $A^{n-}$  в растворе.

В чистых твердых фазах активность веществ  $MA$  и  $M$  принимают равной единице. При этом вместо (1.1) получают выражение (1.2):

$$E_{MA/A^{n-}, M} = E_{MA/A^{n-}, M}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{A^{n-}}. \quad (1.2)$$

Видно, что в уравнение Нернста для электродов II рода явным или неявным образом входит константа равновесия химической реакции по схеме



которая зависит от произведения растворимости малорастворимого соединения  $MA$ , например  $AgCl$ . Это обеспечивает неизменность потенциала электрода даже в случае протекания больших токов.

При этом металл электрода переходит в раствор в виде ионов  $M^{n+}$ , которые связываются в присутствии избытка анионов  $A^{n-}$  в твердую фазу МА. Концентрация ионов металла, а следовательно, и потенциал электрода, остаются практически неизменными. Во всех случаях электродный потенциал определяется активностью аниона в растворе, т. е. такие электроды обратимы по отношению к аниону.

Электроды II рода широко применяют в электрохимических измерениях, так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится. Примерами таких электродов могут служить каломельный электрод

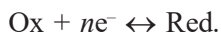


и хлоридсеребряный электрод



представляющие наибольший практический интерес как электроды сравнения и специфические электроды, реагирующие на изменение активности хлорид-ионов. Эти электроды несложны по устройству и более удобны в работе по сравнению со стандартным водородным электродом.

Термин «редокс-электрод» обычно применяют только к инертным металлическим электродам, находящимся в контакте с окисленной и восстановленной формами окислительно-восстановительной системы. При этом *редокс-потенциалом* называют потенциал инертного металлического электрода, обусловленный равновесием



Его величина зависит от активностей как окисленной, так и восстановленной форм и в общем виде выражается уравнением Нернста

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (1.3)$$

Если равновесие реакции  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$  сдвинуто влево, то на инертном электроде возникает отрицательный потенциал, и редокс-система является хорошим восстановителем. Чем положительнее окислительно-восстановительный потенциал, тем более сильными окислительными свойствами обладает редокс-система.

*Мембранный потенциал* возникает в результате установления равновесия ионообменного процесса между раствором и мембраной, которая представляет собой ситоподобную структуру, построенную из подходящего материала. На измерении мембранного потенциала основана работа ионоселективных электродов (ИСЭ).

ИСЭ – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. Важнейшей частью большинства таких электродов является полупроницаемая мембрана, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешний раствор) и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

Идеальный ИСЭ должен обладать специфическим откликом на определяемый ион, причем влияние посторонних ионов должно быть пренебрежимо малым. Однако за исключением сульфидсеребряного электрода, селективного к сульфид-ионам и ионам серебра, ни один из известных в настоящее время ионоселективных электродов не обладает идеальной специфичностью. Подавляющее большинство ИСЭ имеют лишь относительную селективность, т. е. селективность к тому или иному иону относительно других ионов. Если активность мешающего иона в растворе достаточно мала, для расчета концентрации определяемого иона ( $A$ ) используют уравнение линейной зависимости потенциала измерительного электрода от логарифма активности определяемого иона в растворе:

$$E = E^0 + \frac{2,303R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_A,$$

где 2,303 – коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

В этом случае зависимость  $E$  от  $\lg a_A$  представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом  $2,303R \cdot T / (n \cdot F)$ . К таким электродам с идеальной электродной функцией относятся кальциевые, фторидные и некоторые другие. Встречаются также электроды с неидеальной электродной функцией, зависимость потенциала которых от  $\lg a$  линейная, но угловой коэффициент ниже нернстовского значения.

В отдельную группу ИСЭ выделяют стеклянные электроды, селективные к иону водорода (рН-электроды). Стеклянный электрод – наиболее часто используемый ИСЭ. Он применяется практически во всех лабораториях для определения значения рН растворов. По принципу действия стеклянный электрод относится к мембранным электродам, его схема:

$\text{Ag, AgCl} / \text{HCl (0,1 моль/дм}^3\text{)} / \text{стекло} / \text{исследуемый раствор}.$

Его изготавливают в виде трубки, заканчивающейся снизу стеклянным шариком. Внутри стеклянного электрода вмонтирован электрод сравнения (рис. 1.1). В качестве последнего применяют хлоридсеребряный или каломельный электроды в растворе соляной кислоты с постоянным значением рН или в хлоридном буферном растворе.

Главной частью электрода является рН-чувствительная стеклянная мембрана, разделяющая два раствора с различной концентрацией ионов водорода, один из которых является исследуемым. При этом на границе раздела раствор/стеклянная мембрана в результате ионного обмена между раствором и мембраной возникает разность потенциалов, которая является функцией отношения активностей ионов водорода в исследуемом растворе и в мембране.

В зависимости от типа мембраны ионоселективные электроды можно разделить на следующие группы:

1. *Первичные ионоселективные электроды:*

- электроды со стеклянной мембраной, чувствительные к ионам щелочных металлов, а также к ионам  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Их устройство и принцип действия такие же, как стеклянного рН-электрода.

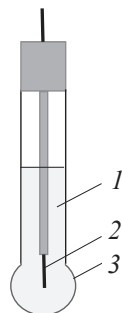


Рис. 1.1. Конструкция стеклянного электрода:  
 1 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор HCl;  
 2 – внутренний хлоридсеребряный электрод сравнения;  
 3 – стеклянная мембрана

Наиболее существенным отличием является состав стекла, из которого готовятся мембраны. Определения с помощью таких электродов успешно конкурируют с пламенно-фотометрическими методами по точности и нередко превосходят их по скорости;

- электроды твердофазные с кристаллической мембраной с ионным характером проводимости (монокристалл, поликристаллический материал, кристаллическое вещество в пленке подходящего полимера). Перенос заряда в таком кристалле происходит за счет дефектов кристаллической решетки. Вакансии могут заниматься ионами только определенного размера и заряда, что обуславливает исключительно высокую селективность кристаллических мембран. Как правило, в качестве малорастворимых ионных соединений используют галогениды серебра,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{LaF}_3$ . Одним из наиболее распространенных электродов с кристаллической мембраной является *фторидный электрод*, который отличается высокой селективностью по отношению к ионам фтора. Мембрана этого электрода представляет собой моно- или поликристалл фторида лантана  $\text{LaF}_3$ , структура которого допускает миграцию через кристаллическую решетку только фторид-ионов;

- электроды с жидкой мембраной, например, на основе раствора ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемого в порах гидрофобного полимера. Жидкая фаза мембраны должна быть не растворимой в воде, селективно реагировать на определяемый ион и иметь низкое давление паров, так как в случае высокой растворимости или летучести органического растворителя растворенный в нем ионит будет выделяться в виде твердой фазы, что ведет к потере электродной функции. Растворитель, даже если он почти не смешивается с водой и имеет низкую летучесть, должен также обладать высокой вязкостью для предотвращения его диспергирования в анализируемом растворе, иначе мембрана не будет иметь достаточную долговечность.

Указанным требованиям отвечают многие органические растворители, обладающие сравнительно большой молекулярной массой

и низкой диэлектрической проницаемостью: диоктилфенилфосфат, деканол, дифениловый эфир, дибензиловый эфир, *о*-нитрофенил-*н*-октиловый эфир и др.

В качестве ионитов обычно применяют органические соли, которые в полярных растворителях существуют в виде нейтральных, практически недиссоциированных молекул, имеющих кислотные, щелочные или хелатообразующие функциональные группы. Такие соли должны иметь высокую молекулярную массу и хорошую растворимость в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Коэффициент распределения ионита между органической фазой и водным раствором должен быть таким, чтобы его концентрация в органической фазе значительно превышала соответствующую величину для водных растворов. Кроме того, ионит должен образовывать с определяемыми ионами более прочные комплексы, чем с любыми потенциально мешающими ионами, присутствующими в анализируемом растворе.

Помимо селективности активная группа ионита должна обладать способностью вступать с определяемыми ионами в быстрое подвижное ионообменное равновесие. Как правило, эти условия выполняются, если молекулы ионита содержат длинные углеводородные цепочки с большим числом углеродных атомов. Для каждого конкретного случая практически всегда можно найти систему, удовлетворяющую данным требованиям. Первым электродом с жидкой мембраной был *кальций-селективный электрод* на основе кальциевой соли додецилфосфорной кислоты, растворенной в диоктилфенилфосфате;

## *2. Сложные или многомембранные ионоселективные электроды.*

Это молекулярно-чувствительные устройства, такие как газочувствительные или ферментные электроды, в которых потенциометрический детектирующий блок включает стандартные потенциометрические электроды ранее перечисленных типов;

## *3. Ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ).*

Это гибриды ионоселективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов. В ИСПТ металлический затвор заменен

или контактирует с твердой или жидкой ионоселективной мембраной. Откликом таких миниатюрных датчиков является сила тока.

Конструктивно ИСЭ делятся на электроды:

- состоящие из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения;
- состоящие из ионоселективной мембраны и твердофазного токоотвода.

В аналитической практике широко используют метод прямой потенциометрии, основанный на измерении мембранных потенциалов с использованием мембранных ионоселективных электродов, – *ионометрию*. В отличие от многих других методов анализа, позволяющих оценить лишь общую концентрацию веществ, ионометрия позволяет оценить активность свободных ионов и поэтому играет большую роль в изучении распределения ионов между их различными химическими формами.

ИСЭ имеют следующие достоинства: они не оказывают воздействия на исследуемый раствор; портативны; пригодны как для прямых определений, так и в качестве индикаторов точки эквивалентности в потенциометрическом титровании.

Для контроля объектов окружающей среды особенно важны методы автоматизированного мониторинга, и использование ИСЭ очень удобно для этой цели. Одной из важных областей применения ионометрии являются гидрохимические исследования и определение концентрации анионов и катионов в разных типах вод (поверхностных, морских, дождевых). Электрод, селективный по отношению к сумме катионов кальция и магния, широко используют для определения жесткости воды. Другая область применения ИСЭ – анализ пищевых продуктов. Примером может служить определение нитратов и нитритов в овощах, мясных и молочных продуктах, готовом детском питании. В настоящее время выпускаются коммерчески доступные ИСЭ для определения более чем 20 различных ионов.

Широко используется ионометрия и для определения различных биологически активных соединений и лекарственных препара-



тов. Существуют мембраны, селективные практически к любому типу органических соединений, что делает возможным создание неограниченного числа соответствующих ИСЭ. Перспективным направлением является использование ферментных электродов, в мембрану которых включены иммобилизованные ферменты.

Будущее метода связано с созданием компактных специфичных сенсоров, представляющих собой современные электронные устройства в сочетании с ионоселективными мембранами, которые позволят обходиться без разделения компонентов проб и заметно ускорят проведение анализа в полевых условиях.

В настоящем пособии для практического применения метода ионометрии используют рН-метр – милливольтметр «Эксперт-рН», представленный на рис. 1.2 (в комплекте с электродами).



Рис. 1.2. Прибор  
для потенциометрических измерений  
«Эксперт-рН»

На лицевой панели рН-метра расположена клавиатура для управления его работой. Панель содержит девять клавиш:

- «ИЗМ» – запуск измерения рН, ЭДС (Еh), температуры, сопротивления (в зависимости от режима);
- «КЛБ» – переход в состояние калибровки рН-электрода или температурного датчика; переключение режимов ввода результатов калибровки рН-электрода;
- «ОТМ» – отмена режима измерений;

– «▲» и «▼» – клавиши перебора пунктов меню и режимов работы прибора; переключение режимов автоматической термокомпенсации во время измерения pH;

– «ВВОД» – подтверждение выбора пункта меню; ввод показаний; изменение значения температуры при калибровке температурного датчика;

– «ВКЛ» – включение питания прибора. После включения прибор подает короткий звуковой сигнал и проводит серию внутренних тестов. При этом появляется стартовая заставка, через 2–3 с на дисплее появляется информация о степени зарядки аккумулятора, еще через 2–3 с прибор переходит в меню «ВЫБОР РЕЖИМА»;

– «ОТКЛ» – отключение питания прибора в любой момент времени;

– «☀» – включение/отключение подсветки.

Над клавиатурой расположен жидкокристаллический дисплей, который служит для контроля ввода параметров измерений при калибровке и регистрации результатов в заданном виде.

Схема задней панели установки изображена на рис. 1.3:

- «ИЗМ» – разъем для подключения индикаторного электрода;
- «ВСП» – разъем для подключения электрода сравнения;
- «ДАТЧИК» – разъем для подключения температурного датчика или управляемой магнитной мешалки;
- «ПИТ» – разъем для подключения зарядного устройства;
- «RS232» – разъем для подключения к компьютеру.



Рис. 1.3. Схема задней панели «Эксперт-pH»

# Лабораторная работа 1

## Количественное определение ионов кальция в водах методом ионометрии

**Цель работы:** освоение метода ионометрии с использованием ионоселективного электрода (ИСЭ) на примере определения ионов кальция в водах.

### Сущность метода определения

Для определения ионов кальция обычно используют ИСЭ с мембраной на основе жидких катионитов. В выпускаемых в настоящее время электродах для определения кальция в качестве селективной группы ионита применяют эфиры фосфорной кислоты с двумя алифатическими радикалами, содержащими от 8 до 16 углеродных атомов. В этом случае с каждой стороны ионоселективной мембраны устанавливается равновесие



Выбор фосфорных соединений связан с тем, что фосфат- и полифосфат-ионы образуют с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  устойчивые комплексные соединения. В качестве растворителя используют, например, диоктилфенилфосфонат. Кальций-селективные электроды (Ca-ИСЭ) реагируют на активность ионов кальция в диапазоне  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> при pH = 6–11. При pH < 5,5 ионы водорода обмениваются с ионами кальция, и потенциал электрода зависит от pH. Ca-ИСЭ действует в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), анионов гуминовой кислоты, салицилата, фталата, фенола, мочевины. Область применения электродов: определение коэффициентов активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ; определение жесткости воды; определение растворимости  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ; исследование ассоциации  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  в морской воде.

Ca-ИСЭ сконструирован таким образом (рис. 1.4), что с исследуемым раствором соприкасается только одна сторона мембраны, которая представляет собой слой жидкого ионообменника, состоящего из не смешивающегося с водой органического растворителя

и растворенного в нем ионита. Мембрана удерживается между анализируемым раствором и внутренним водным раствором постоянного состава, в который погружен внутренний электрод сравнения, с помощью пористого гидрофобного пластмассового диска. Последний препятствует вытеканию органической жидкости из резервуара, расположенного между двумя концентрическими трубками. Внутреннюю трубку заполняют стандартным раствором определяемого иона и насыщают  $\text{AgCl}$ , чтобы при погружении в него серебряной проволоки образовался хлоридсеребряный электрод. Внутренний раствор и внутренний электрод сравнения в ходе всех измерений остаются неизменными.

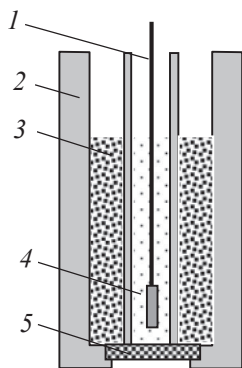


Рис. 1.4. Схема ионоселективного электрода с жидкой мембраной:

- 1 – внутренний электрод сравнения;
- 2 – корпус ИСЭ; 3 – жидкий ионит;
- 4 – внутренний раствор; 5 – мембрана

Выражение для ЭДС элемента, который составлен из анализируемого раствора, погруженного в него ИСЭ и внешнего электрода сравнения, включает слагаемое, зависящее от активности определяемого иона ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и константу:

$$\text{ЭДС} = \text{const} + S \lg a,$$

где const – постоянная, зависящая от природы мембраны и значений стандартных потенциалов внутреннего и внешнего электродов сравнения, включающая скачки потенциала на границах раздела фаз, кроме границы мембрана/исследуемый раствор (для каждого мембранного электрода величину константы определяют путем его калибровки по стандартным растворам);  $a$  – активность анализи-

руемых ионов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $S$  – крутизна электродной функции ( $2,303 R \cdot T / (n \cdot F)$ ), т. е. угловой коэффициент градуировочного графика при изменении активности в 10 раз, в идеальном случае равный нернстовскому ( $59,16/n$ , мВ при  $T = 25$  °С, где  $n$  – заряд определяемого иона).

В идеальном случае индикаторный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенные ионы (или группу ионов), входящих в состав анализируемого раствора, а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста. На практике же наблюдается некоторое несоблюдение этих положений, выражающееся в мешающем влиянии некоторых ионов (своих для каждого типа электрода), а также в отклонении реальной крутизны электродной функции  $S$  от теоретического значения. В качестве стандартных растворов для калибровки ИСЭ применяют водные растворы солей определяемого катиона с концентрациями, охватывающими весь диапазон функции электрода.

**Объект анализа:** природная минеральная вода.

**Оборудование:**

- рН-метр – милливольтметр «Эксперт-рН» (описание см. на с. 19–20);
- внешний источник питания (сетевой адаптер);
- индикаторный кальций-селективный электрод «ЭЛИТ-041» (производство НПК «НИКО АНАЛИТ», Москва);
- электрод сравнения хлоридсеребряный – ЭСр-10103/3,5 моль/дм<sup>3</sup> KCl;
- температурный датчик;
- стеклянные или пластиковые стаканы вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- якорек для перемешивания;
- штатив для электродов;
- промывалка;
- весы лабораторные аналитические;
- секундомер;
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292–74.

### Реактивы:

- раствор  $\text{CaCl}_2$  концентрации 0,25 моль/дм<sup>3</sup>;
- калия нитрат по ГОСТ 4217–77, ч. д. а. и раствор  $\text{KNO}_3$  концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.

Приготовление раствора  $\text{KNO}_3$  концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10,10 г нитрата калия и доводят раствор до метки деионизированной водой.

### Выполнение измерений

#### 1. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы для определения ионов кальция готовят с использованием мерной пипетки в соответствии с табл. 1.1 из исходных растворов хлорида кальция и нитрата калия в качестве индифферентного электролита для создания постоянной ионной силы как в стандартных, так и в анализируемых растворах, что позволяет использовать графическую зависимость потенциала ИСЭ от концентрации анализируемых ионов в растворе.

Т а б л и ц а 1.1

Приготовление градуировочных растворов

№ раствора	$C_{\text{Ca}^{2+}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Добавляемые растворы ионов $\text{Ca}^{2+}$ (в расчете на колбы вместимостью 50 см <sup>3</sup> )*
1	$1 \cdot 10^{-1}$	20 см <sup>3</sup> раствора $\text{CaCl}_2$ концентрации 0,25 моль/дм <sup>3</sup>
2	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 1
3	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 2
4	$1 \cdot 10^{-4}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 3
5	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 4
6	$1 \cdot 10^{-6}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 5

\* Во все колбы также добавляется 5,0 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KNO}_3$  концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> и до метки деионизированная вода.

## 2. Определение времени отклика ИСЭ

1. Для отмывки и подготовки к работе ионометрической ячейки в стакан вместимостью 25 см<sup>3</sup> с помощью цилиндра помещают 15 см<sup>3</sup> деионизированной воды и опускают якорек для перемешивания. Устанавливают стакан на магнитную мешалку. Погружают в воду подключенные к рН-метру индикаторный электрод, электрод сравнения и температурный датчик. Включают магнитную мешалку, и регулятором скорости устанавливают скорость вращения магнита, достаточную для интенсивного перемешивания, при этом избегая образования воронки и касания якорьком стенок ячейки.

2. Включают прибор, выбирают в меню «ВЫБОР РЕЖИМА» опцию «Вольтметр», нажимают на кнопку «ИЗМ» и по истечении 2 мин. фиксируют на дисплее потенциал индикаторного электрода в деионизированной воде, после чего нажимают кнопку «ОТМ». Выливают деионизированную воду, следя за тем, чтобы якорек не выпал из ячейки. Электроды и температурный датчик поднимают, ополаскивают деионизированной водой и осушают фильтровальной бумагой.

3. Проводят измерения потенциалов индикаторного электрода в градуировочном растворе, начиная с наименьшей концентрации (табл. 1.1, раствор № 6) и соблюдая следующую последовательность действий:

- в стакан с помощью мерного цилиндра помещают 15 см<sup>3</sup> градуировочного раствора и опускают якорек;
- устанавливают стакан на магнитную мешалку. Погружают в воду электроды и температурный датчик. Включают магнитную мешалку. В меню режимов измерения на дисплее выбирают опцию «вольтметр» и нажимают на кнопку «ИЗМ»;
- в течение 5 мин. при постоянном перемешивании *каждые 15 с* фиксируют значения потенциала на дисплее и записывают результаты в табл. 1.2. На основании полученных данных определяют одну из основных характеристик ионоселективного электрода – *время отклика*, т. е. время достижения равновесного потенциала, при котором значение потенциала станет воспроизводимым (изменение  $E$  не более чем на  $\pm 0,1$  мВ в течение 1 мин.);

Т а б л и ц а 1.2

**Зависимость значения ЭДС ( $E$ ) в градуировочных растворах кальция от продолжительности измерения, шаг 15 с**

№ п/п	Время, $t$ , с	$E$ , мВ					
		№ 6	№ 5	№ 4	№ 3	№ 2	№ 1
1	15						
2	30						
...	...						
19	285						
20	300						
21	Равновесный потенциал, $E_p$ , мВ						
22	Время достижения $E_p$ , $\tau$ , с						
23	Наибольшее время отклика, $\tau_{\max}$ , мин.*						
24	Температура раствора, $T$ , °C						

\*  $\tau_{\max}$  выбирается среди всех значений  $\tau$  и используется для последующих измерений потенциала в реальных образцах с помощью данного ИСЭ.

- после измерения потенциалов переходят в меню режимов измерения, нажав клавишу «ОТМ». На дисплее выбирают режим «термометр» и нажимают кнопку «ИЗМ». Появляется результат измерения температуры, который заносят в соответствующую графу табл. 1.2;

- электроды и температурный датчик между измерениями и после использования промывают деионизированной водой и хранят, погруженными в деионизированную воду.

4. Действия по пп. 2–3 проводят для всех остальных градуировочных растворов в порядке возрастания их концентрации. Если значение потенциала ИСЭ в деионизированной воде отличается от первоначального (см. измерения по п. 2) более чем на 20–30 мВ, проводят дополнительную отмывку ячейки и электродов (по п. 1), после чего измерения повторяют.



5. После исследования всех растворов прибор отключают от источника внешнего питания, выключают магнитную мешалку, электроды ополаскивают и оставляют в деионизированной воде.

### 3. Расчет основных характеристик Са-ИСЭ

На основании результатов (см. табл. 1.2) для исследуемого Са-ИСЭ строят *электродную функцию*, т. е. градуировочный график зависимости  $E_{\text{ИСЭ}}$  от  $pC$ . Общий вид электродной функции для двухзарядного катиона представлен на рис. 1.5.

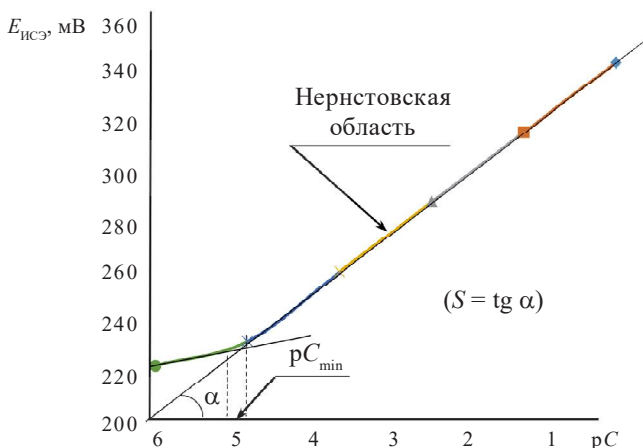


Рис. 1.5. Общий вид электродной функции для двухзарядного катиона

По градуировочному графику определяют и заносят в табл. 1.3 следующие электрохимические характеристики электрода:

1) *нернстовскую область электродной функции* – интервал прямолинейной зависимости  $E - pC$ ;

2) *крутизну электродной функции* ( $S$ ) – угловой коэффициент наклона градуировочного графика  $E - pC$ , который определяется как тангенс угла наклона прямолинейного участка графика к оси абсцисс (для двухзарядных ионов величина  $S$  должна приближаться к 29 мВ/ $pC$ );

3) *предел обнаружения* потенциалоопределяющего иона ( $C_{\text{min}}$ ) – концентрацию, при которой электродная функция перестает зави-

сеть от  $pC$ . Она определяется экстраполяцией двух прямолинейных участков зависимости  $E - pC$ . Полученная точка пересечения соответствует  $pC_{\min}$  на оси абсцисс (см. рис. 1.5).

Т а б л и ц а 1.3

### Основные характеристики Са-ИСЭ

Интервал линейности электродной функции, $pC$		Крутизна электродной функции, мВ/ $pC$		Уравнение регрессии $E = B + S \cdot pC$	$C_{\min}$ , моль/дм <sup>3</sup>
		$S_{\text{теор}}$	$S_{\text{насп}}$		
Паспортный	5,0–1,0	29,08 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$29 \pm 3$ $T = 20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	—	—
Экспери- ментальный					

#### 4. Определение концентрации ионов Са в минеральной воде

- Подготавливают пробу минеральной воды к анализу: в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> пипеткой приливают 5,0 см<sup>3</sup> раствора KNO<sub>3</sub> концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки минеральной водой, перемешивают.

- В ячейку с помощью цилиндра отбирают 15 см<sup>3</sup> подготовленной к анализу пробы и опускают якорек для перемешивания.

- Помещают ячейку на магнитную мешалку. Включают магнитную мешалку и регулятором скорости устанавливают скорость вращения, достаточную для интенсивного перемешивания, при этом избегая образования воронки.

- Опускают электроды и температурный датчик в раствор, включают прибор и выбирают в меню «ВЫБОР РЕЖИМА» опцию «Вольтметр». Нажимают кнопку «ИЗМ». При этом на дисплее отображаются текущий потенциал и показания секундомера.

- После истечения времени  $\tau_{\max}$  (см. табл. 1.2, стр. 23), необходимого для установления равновесного потенциала, фиксируют значение потенциала Са-ИСЭ в минеральной воде. По градуировочному графику, построенному по п. 3, определяют значение отрицательного логарифма активности (концентрации) ионов кальция ( $pC$ )

в минеральной воде, соответствующий измеренному значению  $E$ , и записывают его в табл. 1.4. Измерения проводят для 3–5 параллелей пробы минеральной воды.

- После окончания измерений прибор отключают кнопкой «ОТКЛ», выключают магнитную мешалку. Освобождают ячейку от минеральной воды. Ополаскивают ячейку и электроды деионизированной водой.

- По графику рассчитывают молярную концентрацию ионов кальция, моль/дм<sup>3</sup>:

$$C_{\text{граф}} = 10^{pC}.$$

Т а б л и ц а 1.4

**Результаты определения содержания ионов кальция  
в минеральной воде**

№ изм.	Потенциал, $E$ , мВ	Найденная концентрация			Маркированное содержание ионов $\text{Ca}^{2+}$ в пробе, г/дм <sup>3</sup>
		$pC$	$C_{\text{граф}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{мас}}$ , г/дм <sup>3</sup>	
1					
2					
3					
4					

- Рассчитывают массовую концентрацию  $C_{\text{мас}}$  ионов кальция (г/дм<sup>3</sup>) в минеральной воде по формуле с учетом коэффициента разведения, равного 1,1:

$$C_{\text{мас}} = 1,1 \cdot M_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{граф}}.$$

### **5. Статистическая обработка результатов анализа**

Рассчитывают статистические характеристики определения концентрации кальция и заполняют табл. 1.5.

**Статистическая обработка результатов определения содержания  
ионов кальция в минеральной воде  
( $n = 4, P = 0,95$ )**

Статистические величины	Значение
Среднее значение, $C_{\text{ср}}$ , г/дм <sup>3</sup>	
Стандартное отклонение, $S$	
Относительное стандартное отклонение, $S_r$ , %	
Доверительный интервал, $\Delta C$ , г/дм <sup>3</sup>	
Результат, $C_{\text{ср}} \pm \Delta C$ , г/дм <sup>3</sup>	
Относительная погрешность, $\delta$ , % $\delta =  C_{\text{ср}} - C_{\text{марк}}  \cdot 100 / C_{\text{марк}}$	

**Вывод:** коротко описывается ход выполнения работы, приводятся характеристики кальций-селективного электрода, представляется результат количественного анализа минеральной воды и сравнивается с маркировкой пробы.

**Лабораторная работа 2  
Количественное определение  
хлорид-ионов в водах  
методом ионометрии**

**Цель работы:** освоение метода ионометрии с использованием ионоселективного электрода на примере определения хлорид-ионов в водах.

**Сущность метода определения**

Для определения хлорид-ионов обычно используют изготавливаемые промышленным способом ИСЭ с кристаллическими мембранами (или твердофазные мембранные электроды). Материалом

мембраны является прессованный порошок сульфида серебра, в котором диспергирован тонко измельченный хлорид серебра. Сульфид серебра играет роль химически инертной матрицы, поскольку обладает меньшей растворимостью, чем хлорид серебра. В этом случае на поверхности мембраны галогенид серебра находится в равновесии с анализируемым раствором, и активность ионов  $\text{Ag}^+$  ( $a_{\text{Ag}^+}$ ) можно найти по формуле

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgX}}}{a_{\text{X}^-}},$$

где  $a_{\text{X}^-}$  – активность галогенид-ионов, моль/дм<sup>3</sup>;  $\text{ПР}_{\text{AgX}}$  – произведение растворимости малорастворимого соединения  $\text{AgX}$  (из справочника).

Подставив активность ионов  $\text{Ag}^+$  в уравнение Нернста, можно получить выражение, которое показывает, что электрод с мембраной из смеси сульфида и галогенида серебра ведет себя как электрод с чисто галогенидной функцией.

Для изготовления подобных мембран можно использовать и другие соли серебра. Основное требование, чтобы их растворимость была существенно выше растворимости сульфида серебра, но оставалась достаточно низкой, чтобы равновесная концентрация соли серебра не превышала активности аниона в исследуемом растворе. Нижняя граница определяемых концентраций зависит от произведения растворимости соответствующих галогенидов серебра и составляет для  $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ -электрода  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>; для  $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ -электрода – около  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> и для  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ -электрода – около  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>. Потенциалы электродов зависят также от присутствия тех анионов, которые дают с серебром менее растворимые соединения, чем определяемый ион. В этом случае на поверхности мембраны образуется осадок, что приводит к искажению результатов определений. Число мешающих ионов уменьшается в ряду  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Указанные электроды не могут применяться для анализа растворов, содержащих сильные восстановители, так как на поверхности мембраны образуется слой металлического серебра. Недопустимо и присутствие ионов ртути (II),

которые образуют с сульфид-ионами малорастворимое соединение  $\text{HgS}$  ( $\text{ПР} \approx 10^{-52}$ ), осаждающееся на поверхности электрода.

Используемый в работе ИСЭ (рис. 1.6) сконструирован таким образом, что с исследуемым раствором соприкасается только одна сторона мембраны. Мембрана закрывает конец пластмассовой трубки, в которую залит внутренний раствор и помещен внутренний электрод сравнения, остающиеся неизменными в ходе всех измерений.

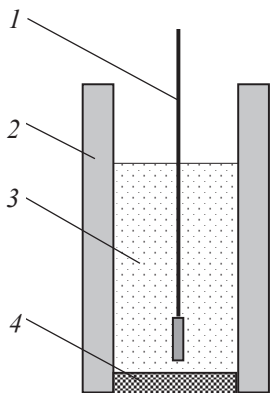


Рис. 1.6. Схема ионоселективного электрода с кристаллической мембраной:

- 1 – внутренний электрод сравнения;  
2 – корпус; 3 – внутренний раствор;  
4 – мембрана

Выражение для ЭДС элемента, который составлен из анализируемого раствора, погруженного в него ИСЭ и внешнего электрода сравнения, приведено на с. 22 (лабораторная работа № 1). Угловой коэффициент градуировочного графика при изменении активности в 10 раз в идеальном случае должен быть равен нернстовскому и составлять для однозарядного иона 59,16 мВ при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Для стандартизации электродов с анионной функцией рекомендуется использовать растворы натриевых солей этих анионов (хлорид натрия в случае хлорид-селективного электрода) с концентрациями, охватывающими весь диапазон функции электрода.

**Объект анализа:** природная минеральная вода.

**Оборудование:**

• рН-метр – милливольтметр «Эксперт-рН» (описание см. в разделе «Основы прямой потенциометрии», с. 19–20);

- внешний источник питания (сетевой адаптер);
- хлорид-селективный электрод «ЭЛИТ-261» (производство ООО «НИКО АНАЛИТ», Москва);
- электрод сравнения двухключевой хлорсеребряный – ЭСр-10101/3,5 моль/дм<sup>3</sup> KCl, внутренняя камера которого заполнена раствором нитрата калия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (двухключевое исполнение электрода сравнения позволяет применять для его заполнения не только растворы KCl, но и другие электролиты в тех случаях, когда нежелательно попадание ионов K<sup>+</sup> и/или Cl<sup>-</sup> в анализируемый раствор, например, для анализа содержания ионов K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>);
- температурный датчик;
- стеклянные или пластиковые стаканы вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- якорек для перемешивания;
- штатив для электродов;
- промывалка;
- весы лабораторные аналитические;
- секундомер;
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292–74.

### **Реактивы:**

- натрия хлорид по ГОСТ 4233–77, х. ч. и раствор NaCl концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;
- калия нитрат по ГОСТ 4217–77, ч. д. а. и раствор KNO<sub>3</sub> концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.

Приготовление раствора NaCl концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 5,850 г хлорида натрия и доводят раствор до метки деионизированной водой.

Приготовление раствора KNO<sub>3</sub> концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10,100 г нитрата калия и доводят раствор до метки деионизированной водой.

## Выполнение эксперимента

### 1. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы для определения хлорид-ионов готовят с использованием мерной пипетки в соответствии с табл. 1.6 из исходных растворов хлорида натрия и нитрата калия в качестве индифферентного электролита для создания постоянной ионной силы как в стандартных, так и в анализируемых растворах, что позволяет использовать графическую зависимость потенциала ИСЭ от концентрации анализируемых ионов в растворе.

Т а б л и ц а 1.6

Приготовление градуировочных растворов

№ раствора	$C_{Cl^-}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Добавляемые растворы ионов $Cl^-$ (в расчете на колбы вместимостью 50 см <sup>3</sup> )*
1	$1 \cdot 10^{-1}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора NaCl концентрации 1 моль/дм <sup>3</sup>
2	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 1
3	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 2
4	$1 \cdot 10^{-4}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 3
5	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 4
6	$1 \cdot 10^{-6}$	5,0 см <sup>3</sup> раствора № 5

\* Во все колбы добавляется 5,0 см<sup>3</sup> раствора  $KNO_3$  концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> и до метки деионизированная вода.

### 2. Определение времени отклика ИСЭ

- Измерения проводят по процедуре, подробно описанной в лабораторной работе 1, п. 2 (с. 25).

- На основании полученных данных заполняют табл. 1.7.

### 3. Расчет основных характеристик $Cl^-$ -ИСЭ

На основании результатов (см. табл. 1.7) для исследуемого ИСЭ строят *электродную функцию*, т. е. градуировочный график зависимости  $E_{ИСЭ}$  от  $pC$ . Общий вид электродной функции для однозарядного аниона представлен на рис. 1.7.



Т а б л и ц а 1.7

**Зависимость значения ЭДС ( $E$ ) в градуировочных растворах  
хлорида натрия от продолжительности измерения, шаг 15 с**

№ п/п	Время, $t$ , с	$E$ , мВ					
		№ 6	№ 5	№ 4	№ 3	№ 2	№ 1
1	15						
2	30						
...	...						
19	285						
20	300						
21	Равновесный потенциал, $E_p$ , мВ						
22	Время достижения $E_p$ , $\tau$ , с						
23	Наибольшее время отклика, $\tau_{\max}$ , мин.*						
24	Температура раствора, $T$ , °C						

\*  $\tau_{\max}$  выбирается среди всех значений  $\tau$  и используется для последующих измерений потенциала в реальных образцах с помощью данного ИСЭ.

По градуировочному графику определяют и заносят в табл. 1.8 следующие электрохимические характеристики ИСЭ:

1) *нернстовскую область электродной функции* – интервал прямолинейной зависимости потенциала от логарифма активности (концентрации) потенциалопределяющих ионов;

2) *крутизну электродной функции*  $S$  – угловой коэффициент наклона градуировочного графика ( $E - pC$ ), который определяется как тангенс угла наклона прямолинейного участка графика к оси абсцисс. Для однозарядных ионов  $S$  должна приближаться к 59 мВ/рС.

3) *предел обнаружения* потенциалопределяющих ионов ( $C_{\min}$ ) – концентрацию, при которой электродная функция перестает зависеть от рС. Она определяется экстраполяцией двух прямолинейных участков зависимости ( $E - pC$ ). Полученная точка пересечения соответствует рС<sub>min</sub> на оси абсцисс (см. рис. 1.7).

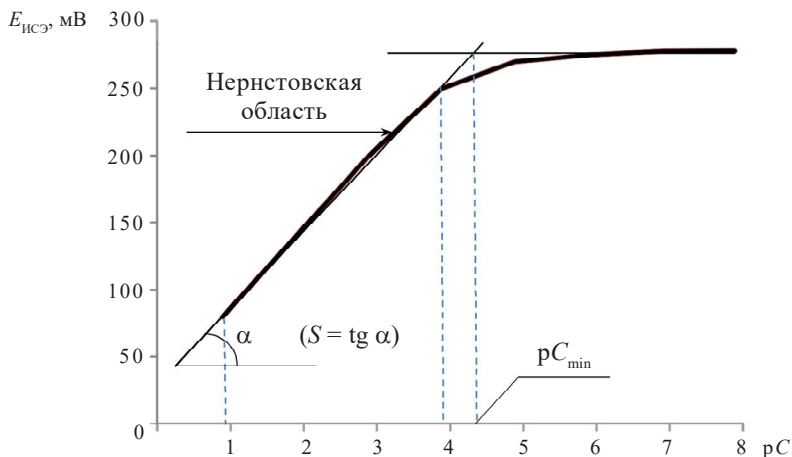


Рис. 1.7. Общий вид электродной функции для однозарядного аниона

Т а б л и ц а 1.8

#### Основные характеристики хлорид-селективного электрода

Интервал линейности электродной функции, $pC$		Крутизна электродной функции, $S$ , мВ/ $pC$		Уравнение регрессии $E = B + S \cdot pC$	$C_{min}^*$ , моль/ $дм^3$
		$S_{теор}$	$S_{насп}$		
Паспортный	4,0–1,0	59,16 $T = 25\text{ }^{\circ}C$	$58 \pm 6$ $T = 20 \pm 5\text{ }^{\circ}C$	—	—
Экспериментальный					

#### 4. Определение концентрации хлорид-ионов в минеральной воде

Анализ минеральной воды на содержание хлорид-ионов и статистическую обработку полученных результатов проводят по процедуре, подробно описанной в лабораторной работе 1, п. 4 (с. 28–29).

**Вывод:** коротко описывается ход выполнения работы, приводятся характеристики хлорид-селективного электрода, представляется результат количественного анализа минеральной воды и сравнивается с маркировкой пробы.

## Лабораторная работа 3

### Изучение кинетики экстрагирования антиоксидантов из растительного сырья с использованием редокс-электрода

**Цель работы:** изучить кинетику экстрагирования биологически активных веществ, обладающих антиоксидантной активностью, из пакетированного чая и сравнить антиоксидантную активность черного и зеленого чая.

#### Сущность метода определения

В процессе клеточного дыхания, которое обеспечивает организм энергией, некоторые молекулы кислорода вступают в реакции, в результате которых в клетках образуются высокоактивные соединения кислорода, называемые свободными радикалами. Они нестабильны и вступают в разные реакции, возбуждая нормальное функционирование клеток. Свободные радикалы необходимы для нормального дыхания, обмена веществ и уничтожения чужеродных бактерий. Однако когда антиоксидантная «защита» организма ослаблена, в нем образуется избыток свободных радикалов и возникает «синдром липидной пероксидации», способствующий развитию атеросклероза, язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, злокачественных образований, ишемической болезни сердца. По мнению ученых, повреждения, вызванные свободными радикалами, провоцируют процессы старения.

*Антиоксиданты (АО)* – это вещества, которые нейтрализуют свободные радикалы.

Известно, что АО растительного происхождения способны повышать антиоксидантный потенциал организма и тем самым регулировать нормальную деятельность организма человека, в частности, процессы окисления липидов, белков и нуклеиновых кислот. В организм человека растительные АО поступают в основном в виде экстрактов.

*Экстрагированием* называется процесс извлечения одного или нескольких компонентов из твердого материала путем избира-

тельного растворения в жидкостях (экстрагентах). Механизм экстрагирования состоит из следующих стадий:

- 1) проникновение экстрагента в пористую структуру твердого тела;
- 2) растворение целевого компонента в экстрагенте;
- 3) диффузия растворенного компонента в основную массу жидкости.

Как правило, лимитирующей является третья стадия. Поскольку поры твердого вещества малы, то экстрагент в них практически неподвижен. Перенос вещества к границам пористого тела осуществляется за счет молекулярной диффузии, а далее перенос растворенного вещества в объеме экстракта происходит за счет конвекции.

*Антиоксидантная активность (АОА)*, измеряемая в данной работе, – это интегральный параметр, отражающий эффективную активность (концентрацию) функциональных групп соединений – АО, присутствующих в том или ином объекте, выраженную в моль-экв/дм<sup>3</sup>.

Метод измерений – прямая потенциометрия с использованием металлических окислительно-восстановительных (редокс-) электродов, погруженных в раствор, содержащий и окисленную, и восстановленную формы вещества. Для измерения редокс-потенциала используют индикаторные электроды из благородных металлов (Pt, Au), так как они в наибольшей степени удовлетворяют следующим условиям: инертность материала, быстрое установление потенциала в измерительной системе, четкое соответствие нернстовской зависимости потенциала от логарифма отношения активностей окисленной и восстановленной формы вещества.

Метод определения АОА основан на взаимодействии АО с медиаторной системой, которая представляет собой сочетание окисленного и восстановленного соединений элементов переменной валентности, способных к обратимому окислению/восстановлению. Согласно уравнению Нернста потенциал  $E_1$  такой системы определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм медиаторной системы:

$$E_1 = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

При введении в такую систему исследуемого образца содержащиеся в пробе АО восстанавливают окисленную форму медиаторной системы, вследствие чего потенциал системы изменяется до значения  $E_2$ :

$$E_2 = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox}} - C_X}{C_{\text{Red}} + C_X}.$$

где  $E_1, E_2$  – потенциалы, устанавливающиеся в системе до и после введения исследуемого образца, В;  $E^0$  – стандартный потенциал медиаторной пары, В;  $C_{\text{Ox}}$  и  $C_{\text{Red}}$  – концентрации окисленной и восстановленной форм медиатора в ячейке соответственно, моль-экв/дм<sup>3</sup>;  $C_X$  – концентрация антиоксиданта в ячейке, моль-экв/дм<sup>3</sup>.

Следовательно, сдвиг потенциала  $\Delta E$  после добавления в медиаторную систему некоторого количества образца можно выразить следующим образом:

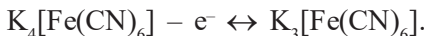
$$\Delta E = |E_1 - E_2| = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox}} \cdot (C_{\text{Red}} + C_X)}{C_{\text{Red}} \cdot (C_{\text{Ox}} - C_X)}.$$

Используя последнее уравнение и измерив с помощью прибора сдвиг потенциала  $\Delta E$ , можно рассчитать антиоксидантную активность (АОА, моль-экв/дм<sup>3</sup>) пробы по формуле

$$\text{АОА} = \frac{C_{\text{Ox}} - a \cdot C_{\text{Red}}}{1 + \alpha} \cdot \frac{V_{\text{p}} + V_{\text{ал}}}{V_{\text{ал}}}, \quad (1.4)$$

где  $\alpha = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \cdot 10^{\frac{(E_2 - E_1) \cdot n \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T}}$ ;  $V_{\text{p}}$  – общий объем раствора, содержащего медиаторную систему в буфере, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{ал}}$  – аликвота исследуемого раствора, см<sup>3</sup>.

В качестве медиаторной системы используют смесь гексацианоферрата (II) калия и гексацианоферрата (III) калия:



**Объекты анализа:** водные экстракты черного и зеленого чая.

### **Оборудование:**

- рН-метр – милливольтметр «Эксперт-рН» (описание см. на с. 19–20);
- внешний источник питания (сетевой адаптер);
- индикаторный электрод «Sen Tix ORP» – платиновый электрод, комбинированный с электродом сравнения;
- температурный датчик;
- стеклянные или пластиковые стаканы вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- якорек для перемешивания;
- штатив для электродов;
- промывалка;
- деионизированная вода по ГОСТ 27384–2002;
- дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
- пробирки мерные пластиковые с закручивающейся крышкой вместимостью 5 и 15 см<sup>3</sup>;
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- колбы конические плоскодонные по ГОСТ 25336–82;
- пипетка мерная градуированная по ГОСТ 29227–91 вместимостью 5 см<sup>3</sup>;
- весы лабораторные аналитические;
- секундомер;
- фильтровальная бумага.

### **Реактивы:**

- калий железосинеродистый ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) по ГОСТ 4206–75, х. ч.;
- калий железистосинеродистый ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) по ГОСТ 4207–75, ч. д. а.;
- натрий фосфорнокислый 2-замещенный, 12-водный ( $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ ) по ГОСТ 4172–76, х. ч.;
- калий фосфорнокислый 1-замещенный ( $KH_2PO_4$ ) по ГОСТ 4198–75, ч. д. а.;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.

Приготовление фосфатного буферного раствора (рН 7,2): взвешивают 7,280 г  $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$  и 1,760 г  $KH_2PO_4$ . Количественно переносят навески в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят

раствор до метки деионизированной водой. Раствор хранят не более 1 месяца.

Приготовление медиаторной системы (смесь 1 моль/дм<sup>3</sup> гексацианоферрата (III) калия и 0,01 моль/дм<sup>3</sup> гексацианоферрата (II) калия): взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 1,6460 г K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 0,0184 г K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Раствор хранят не более трех суток.

### Выполнение эксперимента

1. Для подготовки проб к анализу пакетик черного чая разовой заварки весом 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют с помощью цилиндра 100 см<sup>3</sup> деионизированной воды комнатной температуры. На дно колбы помещают якорек для перемешивания и устанавливают колбу на магнитную мешалку. Экстракцию проводят в течение 60 мин. при перемешивании раствора. По мере экстрагирования через промежутки времени, указанные в табл. 1.9, отбирают порции пробы объемом 1 см<sup>3</sup> мерной пипеткой вместимостью 5 см<sup>3</sup>. Отобранную аликвоту помещают в заранее подготовленную посуду (сухие пластиковые пробирки, пронумерованные по порядку). Аналогичные действия повторяют для зеленого чая.

Т а б л и ц а 1.9

Рабочие условия определения АОА экстрактов чая

Образец	Время экстракции, τ, мин.	E <sub>1</sub> , мВ	E <sub>2</sub> , мВ	ΔE, мВ	АОА, ммоль-экв/дм <sup>3</sup>
Чай черный	1				
	2				
	3				
	5				
	10				
	15				

Окончание табл. 1.9

Образец	Время экстракции, $\tau$ , мин.	$E_1$ , мВ	$E_2$ , мВ	$\Delta E$ , мВ	АОА, ммоль-экв/дм <sup>3</sup>
	20				
	30				
	45				
	60				
Чай зеленый	1				
	2				
	3				
	5				
	10				
	15				
	20				
	30				
	45				
	60				

2. Для отмывки электрохимической ячейки перед измерениями в стакан отбирают цилиндром 20 см<sup>3</sup> деионизированной воды и опускают якорек для перемешивания. Устанавливают стакан на магнитную мешалку. Погружают в воду подключенные к рН-метру индикаторный электрод «Sen Tix ORP» (рис. 1.8) и температурный датчик, избегая касания магнита и стенок ячейки. Включают магнитную мешалку и регулятором скорости устанавливают скорость вращения магнита, достаточную для интенсивного перемешивания, при этом избегая образования воронки. Отмывку проводят в течение 2–3 мин. Выливают деионизированную воду, следя за тем, чтобы якорек для перемешивания не выпал из ячейки. Индикаторный электрод и температурный датчик высушивают с помощью фильтровальной бумаги.



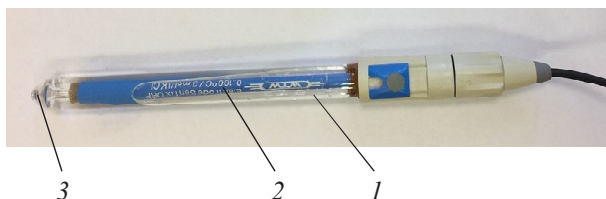


Рис. 1.8. Комбинированный платиновый электрод «Sen Tix ORP»:

1 – стеклянная трубка; 2 – керамическая мембрана; 3 – платиновая проволока

3. Включают прибор «Эксперт-рН» и выбирают в меню «ВЫБОР РЕЖИМА» опцию «Вольтметр».

4. В электрохимическую ячейку отбирают цилиндром 15 см<sup>3</sup> фосфатного буфера (рН 7,2), добавляют 0,15 см<sup>3</sup> раствора медиаторной системы, содержащей 1 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 0,01 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Опускают комбинированный индикаторный электрод и температурный датчик в ячейку.

При этом отверстие с мембраной индикаторного электрода должно быть полностью погружено в раствор для правильного функционирования электрода сравнения. Ячейку устанавливают на магнитную мешалку и включают перемешивание. Нажимают кнопку «ИЗМ». Прибор начинает измерение E<sub>h</sub> (ЭДС). В течение нескольких секунд на дисплей выводятся результаты измерения и показания таймера. При стабилизации показания E<sub>h</sub> (ЭДС) в течение 3–5 мин., когда значение потенциала изменяется не более чем на 1,0 мВ за 30 с, результат измерений (E<sub>1</sub>, мВ) заносят в табл. 1.9 и нажимают кнопку «ОТМ».

5. В ячейку вводят 0,3 см<sup>3</sup> исследуемого образца, начиная с пробы № 1. В меню «ВЫБОР РЕЖИМА» на дисплее выбирают опцию «Вольтметр» и нажимают на кнопку «ИЗМ» для продолжения измерений. При стабилизации показания E<sub>h</sub> (ЭДС), которое происходит примерно через 3 мин., результат измерений (E<sub>2</sub>, мВ) заносят в табл. 1.9. После окончания измерения нажимают кнопку «ОТМ», извлекают электроды и термодатчик из ячейки, промывают и высушивают их фильтровальной бумагой. Ячейку освобождают от раствора и ополаскивают деионизированной водой.

6. Аналогичные действия по п. 4–5 проводят для остальных проб.

7. Рассчитывают антиоксидантную активность (АОА, ммоль-экв/дм<sup>3</sup>) по формуле (1.4) (с. 39) в программе «Excel», заносят результаты в табл. 1.9 и строят зависимость АОА от времени экстракции.

**Вывод:** коротко излагается ход выполнения работы, и на основании полученных данных описывается влияние времени экстракции на кинетику экстрагирования содержащихся в чае антиоксидантов. Сравнивается антиоксидантная активность черного и зеленого чая.

## Раздел 2

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

### Основы вольтамперометрии

Вольтамперометрия основана на изучении *поляризационных* или *вольтамперных кривых* (кривых зависимости силы тока от напряжения), которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока. Электролиз следует проводить с использованием легко поляризуемого индикаторного электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

В простейшем случае вольтамперометрическая ячейка содержит индикаторный электрод и вспомогательный электрод, во много раз превосходящий его по площади, которые погружены в раствор (2-электродная электрохимическая ячейка). При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с таковой на индикаторном электроде, и поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит, электрохимически неактивный в данном диапазоне напряжений. Фоновый электролит дополнительно может выполнять и другие функции, например, предотвращать гидролиз многовалентных ионов, являться буфером для стабилизации pH раствора, образовывать комплексные соединения как с определяемыми, так и с мешающими ионами. Поскольку омическое сопротивление раствора между электродами обычно существенно меньше общего сопротивления границы раздела индикаторный электрод/раствор, то напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов

(или потенциалу индикаторного электрода, измеренному относительно электрода сравнения). Таким образом, регистрируемые напряжение между электродами и ток во внешней цепи отражают электродные процессы на поверхности индикаторного электрода.

Для более точной регистрации потенциала индикаторного электрода применяют 3-электродные ячейки, в которых контролируемое электрическое воздействие (ток или напряжение), как и в 2-электродной ячейке, подается на индикаторный и вспомогательный электроды, а потенциал индикаторного электрода измеряется относительно электрода сравнения (рис. 2.1). Внешняя цепь между этими двумя электродами должна быть достаточно высокоомной, чтобы можно было пренебречь током электрода сравнения и считать его потенциал равновесным. В 3-электродной ячейке становятся необязательными постоянство потенциала и превышение площади (по сравнению с индикаторным электродом) вспомогательного электрода.

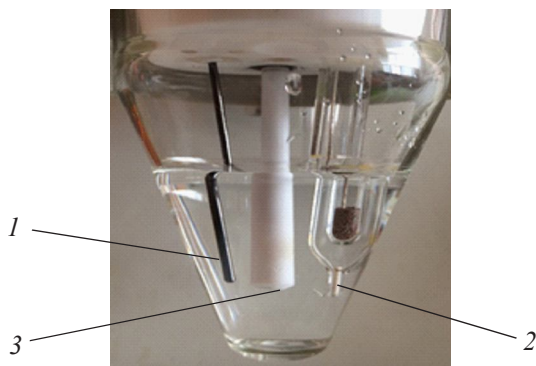


Рис. 2.1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка:

1 – вспомогательный электрод; 2 – электрод сравнения;  
3 – индикаторный электрод

Присутствие электроактивных частиц в электролите отражается на регистрируемой вольтамперной кривой в виде характерных ступеней (полярографических волн) (рис. 2.2, а) или пиков (рис. 2.2, б) в зависимости от способа ее получения.

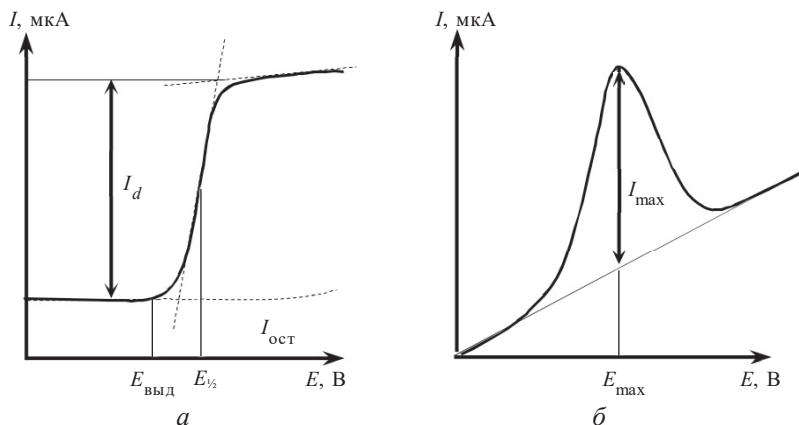


Рис. 2.2. Схематическое изображение полярографической волны (а) и вольтамперограммы (б)

Впервые такой метод анализа с использованием ртутного капляющего электрода (РКЭ), потенциал которого менялся медленно (2–7 мВ/с) и линейно, был предложен и назван полярографией в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским, получившим за разработку Нобелевскую премию. В память о нем название *полярография* сохранено за вольтамперометрическими методами, использующими РКЭ. Для правильной интерпретации полярограммы (рис. 2.2, а) необходимо, чтобы процессом, лимитирующим скорость электролиза, была диффузия анализируемого электроактивного вещества (деполяризатора) к электроду. Постепенное повышение напряжения приводит к возрастанию плотности тока на микроэлектроде за счет процесса восстановления/окисления ионов, который начинается при достижении на электроде потенциала выделения определяемого вещества  $E_{\text{выд}}$ . При этом концентрация электроактивного вещества в приэлектродном слое раствора становится меньше его концентрации в основной массе раствора, так как скорость его восстановления/окисления на микроэлектроде больше скорости диффузии его из раствора. Далее скорости электропревращения и диффузии ионов выравниваются, и дальнейшее повышение разности потенциалов не вызывает увеличения силы тока, протекающего через раствор (ток достигает предельного значения, это так назы-

ваемый *предельный* или *диффузионный ток*,  $I_d$ ). Концентрация электроактивного вещества в глубине раствора постоянна, поскольку электролиз идет при очень небольшой силе тока (порядка  $10^{-5}$  А).

Если скорость процесса в электролитической ячейке контролируется диффузией, то предельный диффузионный ток  $I_d$  пропорционален концентрации определяемых ионов в массе раствора. При *потенциале полуволны* ( $E_{1/2}$ ), который является качественной характеристикой, позволяющей идентифицировать определяемое вещество, на электроде разряжается половина ионов, достигающих его поверхности.

Если в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала микроэлектрод поляризуется напряжением, изменяющимся с достаточно большой скоростью (0,1–1 В/с и выше), то скорость диффузии деполяризатора в приэлектродный слой становится меньше скорости электрохимического процесса. Вследствие этого приэлектродный слой истощается, ток уменьшается, и вольтамперная кривая регистрируется с пиком (рис. 2.2, б), нисходящая ветвь которого соответствует обеднению приэлектродного слоя раствора электроактивным веществом.

Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) и потенциал максимума сигнала тока ( $E_{\max}$ ) характеризуют природу определяемого вещества, а величины диффузионного тока  $I_d$  или максимума сигнала тока  $I_{\max}$  (или количество электричества  $Q_{\max}$ , равное площади под пиком) прямо пропорционально зависят от концентрации определяемого вещества.

Волны на полярограммах и пики на вольтамперограммах обычно отличаются по форме от кривых, которые описываются соответствующими теоретическими уравнениями. Искажения могут быть вызваны присутствием в растворе электроактивных примесей и другими причинами. К последним относят ток заряжения, адсорбцию определяемых компонентов, продуктов электрохимической реакции и присутствующих в растворе органических веществ на поверхности электрода, эффекты двойного электрического слоя, полярографические максимумы, осложнение электродных процессов в результате протекания химических реакций, омическое падение напряжения и др.

Поскольку основным (но не единственным) аналитическим сигналом в вольтамперометрии служит фарадеевский ток (соответствует восстановлению/окислению определяемого вещества), при расшифровке вольтамперограмм стремятся использовать такие операции, которые позволяют минимизировать погрешности, обусловленные условиями эксперимента.

При расшифровке кривых в форме классических полярограмм строят касательные к полярографической кривой у ее основания, у площадки предельного тока и в точке перегиба (рис. 2.2, *а*). За высоту волны принимают разность ординат точек пересечения первой и второй касательных с касательной в точке перегиба. Наблюдаемый ток является суммарным и складывается из фарадеевского и других токов, сумма которых называется остаточным током. Наилучшим способом определения остаточного тока является регистрация вольтамперограммы фона, который представляет собой раствор, содержащий все компоненты анализируемого раствора (буфер, индифферентный электролит, комплексообразователь и др.), за исключением определяемого вещества. Полученная кривая позволяет при любом потенциале найти величину аналитического сигнала ( $AC$ ) путем вычитания остаточного тока.

Иногда учет последнего осуществляют путем линейной экстраполяции начального участка вольтамперограммы на всю область потенциалов. Эта прямая (имеющая небольшой наклон) должна совпадать с вольтамперограммой на участке до начала подъема тока, обусловленного восстановлением/окислением наиболее легко вступающего в электрохимическую реакцию вещества. Такой способ применим в тех случаях, когда основной составляющей остаточного тока является ток заряжения емкости двойного электрического слоя индикаторного электрода.

Если на вольтамперограмме имеется больше одной волны, то остаточный ток для второй и последующих волн находят экстраполяцией предельного тока предшествующей волны на область потенциалов измеряемой волны.

Высоты пиков на вольтамперограммах находят как разность ординаты точки максимума и точки пересечения общей касатель-

ной к обеим ветвям пика, проведенной у его основания, с прямой, проходящей через точку максимума и перпендикулярной оси абсцисс (рис. 2.3, а). Этот метод основан на линейной интерполяции остаточного тока под пиком. По другому методу высоту пика определяют как среднее арифметическое разностей ординат точки максимума и точек минимума ( $I_1$  и  $I_2$ ) на обеих ветвях (рис. 2.3, б). Если на одной из ветвей пика нет минимума, но кривая стремится к горизонтальной прямой, то вместо ординаты точки минимума используют ординату прямой.

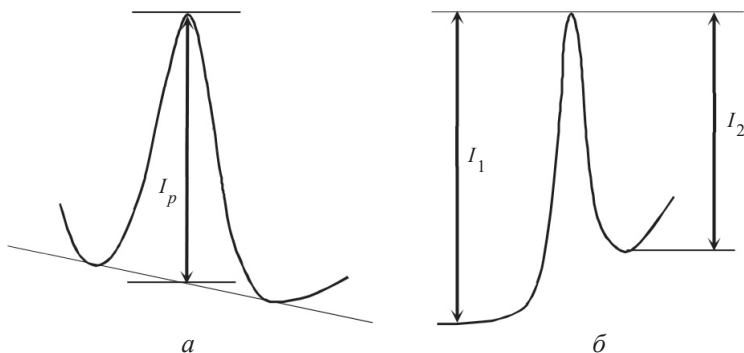


Рис. 2.3. Способы измерения АС на вольтамперограммах:

а – по методу касательной; б – по методу среднего арифметического разности ординат точек максимума и минимума

Наиболее востребованным в вольтамперометрическом анализе является метод *инверсионной вольтамперометрии* (ИВА), в котором для снижения нижней границы определяемых концентраций используется предварительное концентрирование анализируемого компонента на индикаторном электроде с последующей регистрацией вольтамперограммы электропревращения концентрата, в котором содержание определяемого вещества на несколько порядков выше, чем в растворе.

В ИВА индикаторный электрод первоначально выдерживают в течение некоторого времени при таких условиях (потенциал электрода, концентрация фонового электролита, время накопления и др.), чтобы определяемое вещество концентрировалось из раствора



на поверхности электрода с помощью различных электрохимических или химических реакций. При этом измерения в течение стадии накопления не проводятся. Для того чтобы реакция шла с постоянной скоростью, раствор в стадии накопления перемешивают либо стабилизируют гидродинамические условия каким-то другим способом.

После стадии успокоения раствора регистрируют вольтамперную кривую окисления/восстановления вещества, находящегося на поверхности электрода или в его объеме. Длительность стадии накопления может быть значительно больше, чем стадии измерения. Если количество электричества, переносимого на этих стадиях одно и то же, то ток на стадии измерения должен быть намного выше. При этом существенно повышается чувствительность метода, так как величина тока не ограничена скоростью диффузии вещества к поверхности электрода, а содержание определяемого вещества в концентрате на несколько порядков выше, чем в растворе. В результате метод ИВА позволяет определять содержание веществ на уровне  $0,1\text{--}0,01\text{ мкг/дм}^3$ .

Многообразие химических, адсорбционных, электрохимических реакций, а также способов их сочетания, используемых в стадии концентрирования (рис. 2.4), обеспечивает высокую чувствительность и селективность инверсионно-вольтамперометрического определения большого числа различных элементов и соединений.

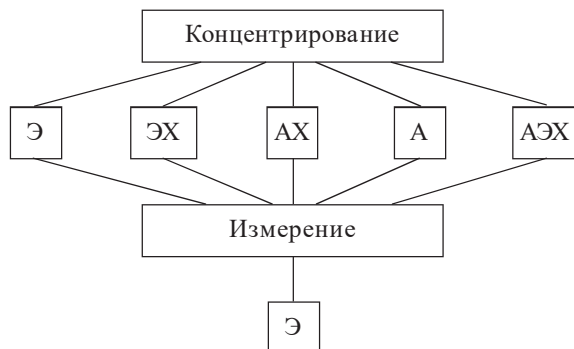
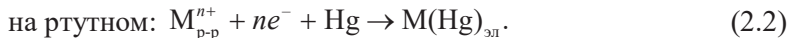


Рис. 2.4. Стадии и электродные реакции в ИВА:  
Э – электрохимическая; Х – химическая; А – адсорбционная

Процессы разряда ионов металлов ( $M^{n+}$ ) на поверхности твердого или ртутного (для амальгамообразующих металлов) электродов протекают по схемам соответственно:



Содержание определяемого вещества находят по величине анодного тока растворения металла, выделенного на электроде при электролизе исследуемого раствора в виде амальгамы. Реакции в стадиях накопления/растворения: Э—Э.

Ионы металла могут быть накоплены по схеме 2.1 на подходящем инертном электроде (например, из благородного металла или углерода) в виде пленки. Этот процесс наиболее часто используется для определения благородных металлов и металлов, не образующих амальгам.

Предварительное концентрирование металла в объем ртутного микроэлектрода обычно проводят при потенциале предельного тока восстановления исследуемого иона. Этим путем можно получить амальгамы металлов I и II групп периодической системы, редкоземельных элементов, а также таллия, индия, галлия, цинка, кадмия, свинца, висмута, алюминия, меди, марганца. Однако щелочные металлы имеют столь отрицательные потенциалы восстановления, что их концентрирование из водных растворов практически невозможно. Как правило, эти металлы определяют в органических средах, например, в диметилформамиде на фоне четвертичных аммониевых солей. То же в значительной степени относится и к щелочноземельным металлам. Кроме того, из-за близости потенциалов окисления металлов I и II групп нельзя ожидать высокой селективности при их определении. Поэтому метод анодной ИВА практически не применяется для определения щелочных и щелочноземельных металлов.

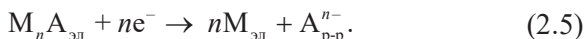
В зависимости от природы определяемого компонента и материала электрода реакции концентрирования в водных растворах можно разделить по группам следующим образом:

- *Образование малорастворимых химических соединений определяемого иона с материалом электрода.* Такие соединения могут

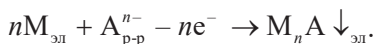
возникать в ходе химической реакции, например, серебряного электрода с галогенид-ионами ( $A^{n-}$ ) в растворе:



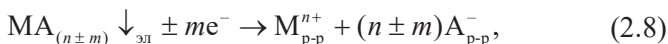
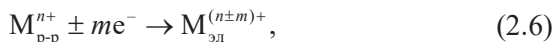
При этом на стадии электрорастворения осадка ионы материала электрода, входящие в состав осадка, восстанавливаются по схеме реакции 2.5, которая является сигналообразующей:



Последовательность реакций в стадиях накопления/растворения в этом случае: Э–Х–Э. Стадии 2.3 и 2.4 могут протекать одновременно:

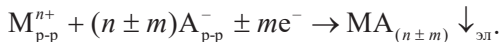


• *Образование малорастворимых соединений* путем введения в раствор реагентов, которые позволяют получить на поверхности электрода осадки с ионами металлов переменной валентности, например, вольфрама, молибдена, сурьмы. В этом случае при электролизе ионы определяемого вещества восстанавливаются или окисляются на электроде до степени окисления, в которой они взаимодействуют с реагентом с образованием малорастворимого соединения на поверхности электрода. Образовавшиеся соединения затем электрохимически окисляют или восстанавливают и измеряют протекающий при этом ток. Эти процессы в простейшем случае можно представить следующими схемами:

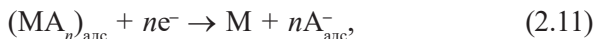
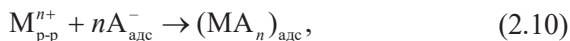


где  $M^{n+}$  и  $M^{(n \pm m)+}$  – ион определяемого элемента в разных степенях окисления;  $A^-$  – компонент раствора (гидроксид-ион, неорганический или органический реагент), образующий малорастворимое соединение с продуктами электродной реакции. Компонент  $A^-$  для простоты представлен однозарядным анионом. Последовательность

реакций в стадиях 2.6–2.8: Э–Х–Э. Стадии 2.6 и 2.7 также могут протекать одновременно:

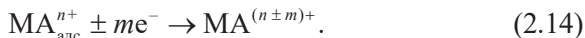


• *Процессы, включающие стадию адсорбции*, что предполагает наличие в растворе ПАВ, способных образовывать на поверхности электрода комплексные соединения с определяемыми ионами. Процессы образования и разрушения комплекса можно представить схемами:



где А – поверхностно-активное вещество, адсорбирующееся на поверхности электрода ( $A_{адс}^{-}$ ) из раствора ( $A_{p-p}^{-}$ ) и связывающее затем ионы металла. Последовательность реакций в стадиях 2.9–2.11: А–Х–Э.

В ряде случаев комплексные соединения образуются в растворе и затем адсорбируются на электроде по схемам:

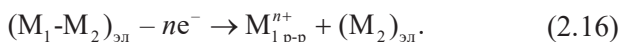


Последовательность реакций в стадиях 2.12–2.14: Х–А–Э. Заряд лиганда А для простоты опущен.

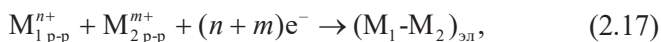
Концентрирование адсорбированного на электроде вещества может происходить и в отсутствие тока, т. е. при разомкнутой цепи. Однако и в этом случае процесс адсорбционного концентрирования зависит от потенциала электрода. Адсорбционные процессы используются для концентрирования и определения как неорганических, так и органических веществ.

• *Образование интерметаллических соединений (ИМС)*. Данный вариант концентрирования используют при определении элек-

троположительных элементов, имеющих потенциалы ионизации в кислых средах, близкие к нулю или принимающие положительные значения относительно стандартного водородного электрода. В случае образования ИМС определяемого иона с материалом электрода ( $M_1$ - $M_2$ ), например при определении ионов Hg, As, Cu, Se на золотом электроде, протекают реакции по схемам:



Для концентрирования ионов металлов платиновой группы ( $M_1^{n+}$ ) электродные процессы протекают на инертной подложке в присутствии ионов более электроотрицательного металла-активатора ( $M_2^{m+}$ ) с образованием ИМС, сплавов или бинарных осадков по следующим схемам:



В обоих случаях электродные процессы: Э–Э.

Таким образом, в ИВА для концентрирования исследуемых веществ на электроде используют процессы, протекающие с переносом заряда (электрохимическое концентрирование), и процессы, протекающие без изменения степени окисления определяемого компонента (адсорбционное концентрирование).

Особенность метода ИВА состоит в том, что качество получаемой аналитической информации существенным образом зависит от используемого индикаторного электрода, на поверхности которого проводят операции разделения, концентрирования и определения вещества. К сожалению, в настоящее время метод ИВА не располагает *стандартизованным сенсором*, кроме идеально обновляемого ртутного капаящего электрода. РКЭ является эталонным воспроизводимости рабочей поверхности. Однако ртуть – чрезвычайно токсична, и запрет на ее использование охватывает все возрастающее количество развитых стран. Проблема утили-

зации, очистки ртути также имеет место. Кроме того, ртутный электрод не пригоден для определения элементов в анодной области, например «благородных» металлов.

Замена ртутных электродов твердыми ртутно-пленочными или амальгамными электродами сопряжена со сбросом в окружающую среду значительных количеств токсичных растворов ртути и с использованием металлической ртути. В аналитической практике для осаждения пленки ртути наибольшее применение нашли стеклоуглеродные электроды. Эти электроды отличает высокая стоимость и необходимость механической регенерации рабочей поверхности. После анализа каждой пробы требуется удалять отработанную пленку ртути с поверхности электрода, механически обрабатывать (полировать с применением специальных материалов разной степени дисперсности) и вновь осаждать пленку.

В настоящее время в электроанализе активно используются так называемые печатные (*screen-printed*) толстопленочные электроды планарной конструкции. Они представляют собой небольшие полоски (стрипы), которые изготавливают путем последовательного нанесения методом трафаретной печати на непроводящую подложку различных слоев (рис. 2.5):

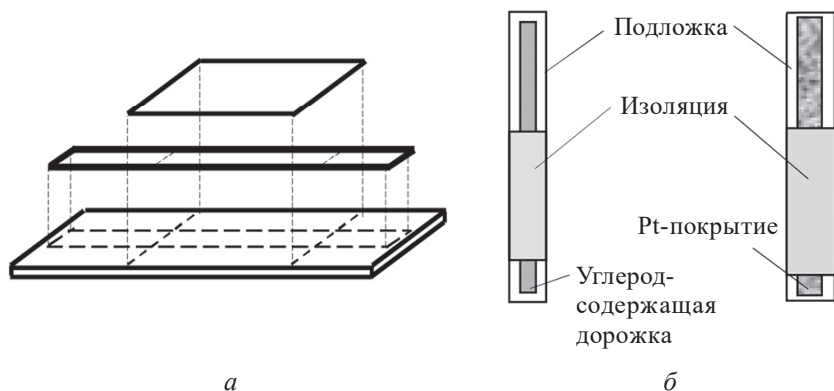


Рис. 2.5. Схема процесса трафаретной печати (а) и внешний вид screen-printed электродов (б)

- металлсодержащий (пасты, содержащие платину, серебро, золото);
- углеродсодержащий («углеродные» чернила или пасты, графито-эпоксидные композиты);
- диэлектрический (изоляционная паста).

Толсто пленочные технологии трафаретной печати являются простым, быстрым и дешевым методом массового производства одноразовых электрохимических сенсоров с высокой степенью точности и с широким спектром конфигураций. Они могут быть использованы для печати целых электродных систем, включающих электроды: рабочий, вспомогательный и сравнения, что обеспечивает существенную миниатюризацию и упрощение конструкции электрохимической ячейки.

Одноразовое использование печатных электродов позволяет предотвратить загрязнение поверхности электрода продуктами реакций («эффект памяти») и устранить проблему потери чувствительности сенсора в процессе эксплуатации.

Конструкция и технология изготовления печатных электродов позволяет с легкостью модифицировать как поверхность электрода, так и объем электропроводящего слоя. Модифицирование поверхности толсто пленочных электродов позволяет получить специфические химические, электрохимические, оптические, электрические и другие полезные свойства электродов, повышающие их чувствительность и селективность по отношению к определяемым веществам. При этом использование электродов, полностью подготовленных к работе, исключает процедуру механической обработки их поверхности, что позволяет существенно минимизировать часто непредсказуемое влияние «человеческого фактора» в рутинном анализе и тем самым повысить его надежность.

На практике реализуются различные способы модифицирования печатных электродов для вольтамперометрии (рис. 2.6).

В случае модифицирования электродов *in situ* раствор модификатора вводят в электрохимическую ячейку вместе с анализируемым раствором. Преимущество этого способа модифицирования состоит в том, что не требуется пришивки модификатора к поверх-



Рис. 2.6. Основные способы модифицирования печатных электродов

ности электрода, он осаждается на его поверхность в процессе концентрирования определяемого вещества. Как правило, для этих целей используются растворимые соли ртути, а в последнее время – малотоксичные соли висмута и сурьмы. При этом способе не всегда удастся предотвратить образование интерметаллических соединений, что может приводить к существенному искажению результатов анализа.

Второй способ модифицирования электродов – *ex situ*. Модифицирование проводят предварительно, нанося модификатор на поверхность или путем внесения его в объем электрода. *Ex situ*-модифицирование позволяет разделить этапы подготовки сенсора и последующих измерений, что приводит к сокращению времени



анализа, а также стандартизировать процесс изготовления сенсоров, что улучшает их метрологические характеристики. В качестве модификаторов используют органические вещества, комплексные соединения, полимерные пленки, микроколичества малорастворимых солей ртути, металлы (в основном висмут и золото) в микро- и наносостоянии для повышения чувствительности к определяемым ионам на 1–2 порядка.

Перед использованием толстопленочного углеродсодержащего электрода (ТУЭ), предварительно модифицированного микроколичеством малотоксичного и практически нерастворимого соединения ртути, модифицирующий слой на его поверхности восстанавливают электрохимически. При этом на поверхности электрода формируется тонкая микропленка ртути массой, не превышающей 7 мкг. Электроосаждение определяемого амальгамообразующего металла происходит на предварительно сформированную пленку ртути.

Применение висмута в качестве модификатора в анодной ИВА основано на его способности к формированию сплавов с осаждаемыми в процессе восстановления металлами по типу образования амальгам. Успешное использование висмута в адсорбционной ИВА связано с его способностью достаточно легко реагировать с органическими соединениями.

В последние годы в качестве модификаторов поверхности индикаторных электродов активно применяются углеродные наноматериалы, в основном многостенные углеродные нанотрубки и сажи. При этом суспензии, содержащие определенную концентрацию углеродных наноматериалов, наносят на поверхность индикаторных электродов либо используют для последующего формирования мелкодисперсного металлического покрытия (ртути, висмута, меди).

Улучшение аналитических характеристик таких электродов объясняют существенным повышением проводимости модифицирующего слоя, что также подтверждается уменьшением сопротивления переносу электронов.

Преимуществами ИВА перед другими методами определения следовых содержаний неорганических и органических веществ в растворах являются:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических веществ;
- низкие пределы обнаружения (ПрО), достигающие для некоторых неорганических элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb) и органических веществ  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>. По чувствительности метод ИВА не уступает атомно-абсорбционной спектроскопии (с электротермической атомизацией в графитовой кювете) и методу ИСП МС и при определении целого ряда элементов может составить конкуренцию указанным методам следового анализа;
- достаточно высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- сравнительно невысокая стоимость приборов и относительная простота работы на них;
- возможность одновременного определения нескольких веществ.

По своим потенциальным и используемым возможностям, по разнообразию решаемых задач вольтамперометрические методы являются наиболее универсальными среди методов электрохимического анализа. Они с успехом используются в металлургии, геохимии и агрохимии, биохимии, медицине и фармацевтике, мониторинге окружающей среды и контроле качества продуктов питания.

Классификация вольтамперометрических методов анализа по типу используемых индикаторных электродов, направлению разветвки, способу наложения потенциала, способу регистрации вольтамперной зависимости, методу расчета концентрации достаточно подробно представлена в учебно-методическом пособии В. И. Кочерова и А. Н. Козициной «Инверсионная вольтамперометрия» (см. список рекомендуемой литературы).

## Лабораторная работа 4

### Выбор оптимальных условий адсорбционного концентрирования ионов хрома (VI)

**Цель работы:** выбор оптимальных условий количественного определения неорганических ионов методом адсорбционной ИВА на примере хрома (VI) с использованием программно-аппаратного комплекса «ИВА-5».

#### **Сущность метода определения**

Принципы метода вольтамперометрии и реакции предварительного концентрирования определяемых компонентов на поверхности индикаторного электрода описаны в разделе «Основы вольтамперометрии» (с. 45–55). Рассмотрим более подробно адсорбционный вариант ИВА (АдИВА).

Этот метод основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Важно отметить, что метод АдИВА позволяет достичь наименьших пределов обнаружения (на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>) по сравнению с другими вариантами ИВА и пригоден для определения многочисленных неорганических и органических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электрохимически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

Благодаря адсорбционному концентрированию с помощью ИВА, удается определять около 30 элементов, включая щелочные и щелочноземельные металлы, элементы подгруппы алюминия и иттрия (Th, U), Zr, не говоря уже о традиционных для инверсионной вольтамперометрии элементах, таких как Sn, Pb, Cd и др. Как правило, адсорбционное концентрирование ионов металлов на поверхности индикаторного электрода происходит в виде комплексов с органическими лигандами (особенно азот- и серосодержащими), проявляющими свойства ПАВ. При этом важно, чтобы потенциалы электропревращения органического реагента и его соединения с ме-

таллом различались на максимально возможную величину. Количество адсорбата на электроде зависит от концентрации ионов металла, времени и потенциала выдерживания индикаторного электрода в растворе. Обычно используют растворы, в которых концентрация лиганда много больше концентрации ионов металла.

К адсорбционному варианту концентрирования можно отнести и способ, связанный с адсорбцией органических соединений. Интерес представляют следующие процессы, используемые в инверсионной вольтамперометрии:

- адсорбция и электрохимическое превращение органических веществ;
- реакции органических веществ с материалом электрода;
- процессы электрохимического превращения органических веществ, связанных в комплексы с ионами металлов;
- электрохимическое превращение органических веществ, диспергированных в угольно-пастовом электроде (УПЭ).

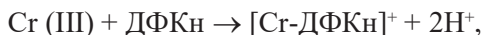
В качестве индикаторных электродов для метода АдИВА пригодны: стационарный ртутный, УПЭ, импрегнированные графитовые, углеродсодержащие композитные, печатные электроды. Придание поверхности электрода специфических свойств путем химического модифицирования существенно повышает селективность определений методом АдИВА. В качестве модификаторов используют металлы (Bi, Sb, Au, Cu, Ir), полимерные пленки, «пришитые» функциональные группы, нанотрубки, биологически активные соединения и т. п. Модифицирование электродной поверхности зачастую обеспечивает избирательное определение соединений с близкими окислительно-восстановительными потенциалами и соединений, электрохимически инертных на обычных электродах, когда прямое детектирование требует высоких потенциалов. Так, нанесение на поверхность графитового электрода порфириновых комплексов кобальта облегчает восстановление кислородсодержащих органических соединений. Аналогичные эффекты наблюдаются при модифицировании электродной поверхности сорбентами, фенантролиновыми и дипиридиловыми комплексами кобальта и железа, макроциклами,  $N_4$ -комплексами, которые необратимо адсор-

бируются на углеродных материалах. Такие электроды проявляют высокую селективность к определяемым веществам и имеют низкие пределы обнаружения.

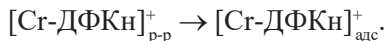
Метод определения ионов хрома (VI) заключается в предварительном концентрировании комплексного соединения хрома на поверхности толстопленочного графитсодержащего электрода (ТГЭ) и последующем восстановлении этого комплекса. Процесс идет в несколько этапов. На первом этапе в объеме раствора происходит окислительно-восстановительное взаимодействие хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом (ДФКд) с образованием хрома (III) и дифенилкарбазона (ДФКн) по схеме



Продукты реакции в растворе мгновенно связываются в прочный комплекс – 1,5-дифенилкарбазонат хрома (III) по схеме



а образовавшийся комплекс адсорбируется из раствора на поверхность электрода:

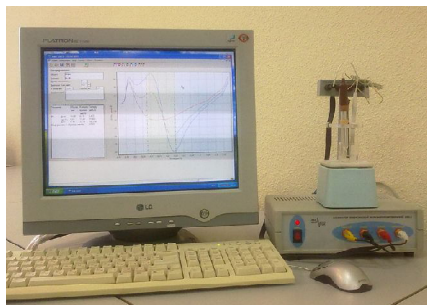


На втором этапе адсорбированный комплекс хрома (III) подвергают катодному превращению. Электрохимическое восстановление комплекса протекает постадийно, с образованием промежуточного продукта (хромсодержащего радикала), который восстанавливается до дифенилкарбазида с высвобождением в раствор свободных ионов Cr (III). Регистрируемый максимальный катодный ток восстановления комплексного соединения прямо пропорционально зависит от содержания ионов Cr (VI) в растворе и является аналитическим сигналом.

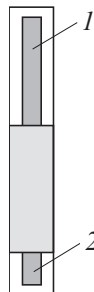
**Объекты анализа:** модельные растворы дихромата калия.

**Оборудование:**

- анализатор инверсионный вольтамперометрический «ИВА-5» (производство ООО НПВП «ИВА», Екатеринбург) в комплекте с компьютером и магнитной мешалкой (рис. 2.7, а);



*a*



*б*

Рис. 2.7. Анализатор инверсионный  
вольтамперометрический «ИВА-5» – *a*;  
контактная (1) и рабочая (2) зоны ТГЭ – *б*

- электрохимическая ячейка, в комплект которой входят:
  - индикаторный (рабочий) электрод – ТГЭ (производство ООО «НПП ЭкоБиоТест», Екатеринбург) с рабочей поверхностью  $\approx 0,10 \text{ см}^2$  (см. рис. 2.6, *б* и 2.7, *б*);
  - электрод сравнения хлоридсеребряный – ЭСр-10103/3,5 моль/дм<sup>3</sup> KCl;
  - вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода ( $d = 0,3 \text{ см}$ );
  - электролизер – стакан стеклянный или пластиковый вместимостью 10–15 см<sup>3</sup>;
- цифровой вольтметр типа DT 838 (S-Line);
- весы лабораторные аналитические;
- дозаторы типа ПЛ-01-200 с комплектом наконечников;
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- колбы плоскодонные по ГОСТ 25336–82;
- пробирки мерные пластиковые с завинчивающейся крышкой вместимостью 15 см<sup>3</sup>;
- штатив для пробирок;
- резец керамический;
- промывалка.

### Реактивы и материалы:

- кислота серная по ГОСТ 14262–78, ос. ч. плотностью  $1,83 \text{ г/см}^3$  и раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$ ;
- 1,5-дифенилкарбазид («Fluka Chemie AG», Швейцария) (ч. д. а.) и растворы ДФКд концентраций  $5,0 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;
- ацетон по ТУ 6-09-3513–85 ОП-2, ос. ч.;
- Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов  $\text{Cr (VI)}$  с аттестованным значением концентрации  $1 \text{ г/дм}^3$  и стандартный раствор хрома (VI) концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$ ;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002;
- фильтры обеззоленные (синяя лента) по ГОСТ 12026–76.

Приготовление раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$  (**проводят в вытяжном шкафу при включенной тяге!**): в плоскодонную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  вносят цилиндром  $50 \text{ см}^3$  деионизированной воды и добавляют при помощи цилиндра  $17 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют еще  $33 \text{ см}^3$  деионизированной воды с помощью цилиндра и перемешивают.

Приготовление раствора ДФКд концентрации  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ : на аналитических весах в химическом стакане взвешивают  $0,0125 \text{ г}$  ДФКд. Навеску растворяют в  $1\text{--}2 \text{ см}^3$  ацетона и переносят в мерную пластиковую пробирку вместимостью  $15 \text{ см}^3$ , добавляют с помощью дозатора  $0,5 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$ . Объем раствора доводят до метки  $10 \text{ см}^3$  деионизированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 7 дней.


Приготовление раствора ДФКд концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ : в мерную пластиковую пробирку вместимостью  $15 \text{ см}^3$  помещают с помощью дозатора  $0,5 \text{ см}^3$  раствора ДФКд концентрации  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ . Добавляют с помощью дозатора  $0,5 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$ . Объем раствора доводят до метки  $10 \text{ см}^3$  деионизированной водой. Раствор хранят в темном месте в течение 10 дней.

## Выполнение эксперимента

### 1. Выбор потенциала адсорбционного концентрирования

• Включают анализатор «ИВА-5» тумблером «Сеть». При этом на передней панели анализатора загорается индикаторная лампочка. Включают компьютер, на рабочем столе компьютера находят программу выполнения измерений «iva\_the best» и щелкают по яр-



лыку два раза. Открывается окно программы. Внешний вид и основные элементы пользовательского интерфейса программы показаны на рис. 2.8. Нажатием на значок  последовательно переходят в папку «Methods» → «Лаб. работа Cr» и загружают в рабочее окно методику измерений «Cr-AC = f(U<sub>acc</sub>)».

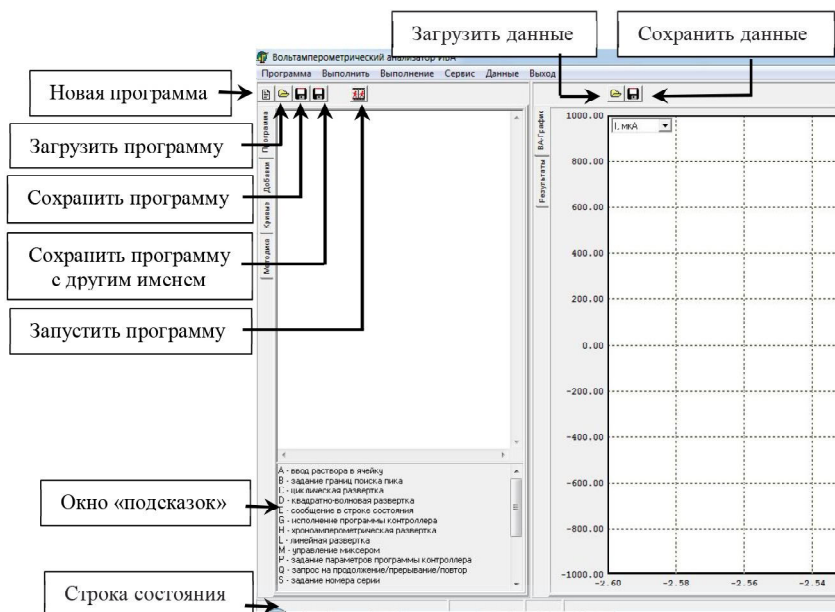



Рис. 2.8. Внешний вид главного окна и основные элементы пользовательского интерфейса программы «iva\_the best»



- Стекланный стакан (электролизер) и электроды ополаскивают деионизированной водой. Поверхность индикаторного электрода перед каждым погружением в раствор осушают фильтровальной бумагой и срезают керамическим резцом тонкий слой его рабочей поверхности.

- В электролизер, установленный на магнитной мешалке, опускают якорек для перемешивания, наливают с помощью дозатора  $0,5 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$ ,  $0,5 \text{ см}^3$  раствора ДФКд концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$  и  $0,2 \text{ см}^3$  стандартного раствора  $\text{Cr (VI)}$  концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Общий объем раствора доводят до метки  $10 \text{ см}^3$  деионизированной водой.

- Помещают электроды в штатив мешалки, подключают к соответствующим разъемам коллектора: к разъему «Срав.» – электрод сравнения, к разъему «Всп.» – вспомогательный электрод, к разъему «Раб. изм.» – индикаторный электрод, и опускают в раствор.

- Запускают измерения нажатием на значок  – «Запустить программу». В соответствии с программой включается перемешивающее устройство и последовательно запускаются процессы электрохимической регенерации, накопления и регистрации вольт-амперных кривых. В нижней части главного окна находится строка состояния, в ней отображается следующая информация: «Загрузка» – запуск программы контроллера; «Загружено» – программа контроллера загружена, выполнение программы (ведется обратный отсчет времени до окончания регистрации очередной вольтамперограммы); «Считывание» – считывание результатов программы; «Готово» – программа закончена, вывод результатов; «Прервано» – в случае неправильно заданной программы.

- В режиме задания контроллеру параметров программы измерений или приема от него зарегистрированной вольтамперограммы левая часть строки состояния содержит индикатор процесса передачи данных, позволяющий оценивать степень завершенности выполняемой операции:



- На дисплее компьютера в активном окне последовательно регистрируются три вольтамперные кривые (рис. 2.9).

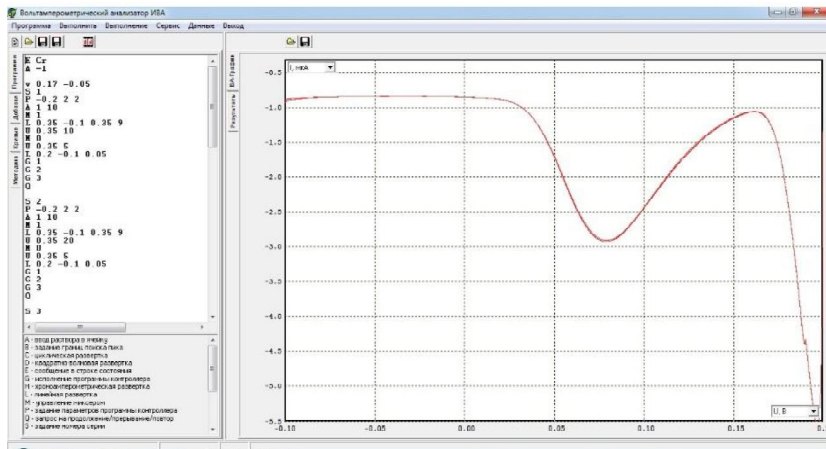


Рис. 2.9. Пример регистрации катодной вольтамперограммы

- После регистрации трех вольтамперных кривых *первой серии* на дисплей выводится окно «Что делать дальше?» При условии удовлетворительной воспроизводимости кривых выбирают команду «Продолжить». После выполнения команды начнется регистрация следующей серии катодных вольтамперных кривых.

**Примечание.** В случае, если кривые воспроизводятся неудовлетворительно, выбирают команду «Повторить».

- Регистрируют вольтамперограммы для следующих серий кривых (№ 2–7 при разных потенциалах адсорбционного концентрирования).

- После регистрации серии № 7 (при условии хорошей воспроизводимости кривых) выбирают команду «Продолжить» и начинают 8-ю серию измерений, соответствующую процессу адсорбции комплекса при разомкнутой цепи (при стационарном потенциале). Для этого необходимо разомкнуть электрическую цепь на время накопления и замкнуть ее на время регистрации АС хрома и электрохимической регенерации электрода. В строке состояния внизу активного окна ведется обратный отсчет времени процесса от 49 с. Изме-

рительный электрод необходимо отключить от клеммы «Раб. изм.» в момент отсчета времени 40 с и присоединить обратно при отсчете 10 с. По истечении 10 с происходит регистрация вольтамперной кривой. После регистрации трех вольтамперограмм в окне «Что делать дальше?» выбирают команду «Продолжить». Программа выполнит расчет величин АС для каждой зарегистрированной вольтамперограммы.

- Чтобы перейти к странице результатов обсчета кривых, необходимо щелкнуть по закладке «Результаты» в левой части активного окна. На странице результатов выбирают строку «Способ определения аналитического сигнала: интегральный», затем – строку «Результаты расчета по сериям». Значения усредненных аналитических сигналов в единицах измерения мкА вносят в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

**Зависимость АС хрома (VI) от потенциала адсорбционного концентрирования. Условия эксперимента:  
0,15 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,25 · 10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> ДФКд + 20 мкг/дм<sup>3</sup> Cr (VI),  
время концентрирования комплекса 30 с**

№ серии	Потенциал накопления, В	Величина АС хрома, мкА
1	0,20	
2	0,25	
3	0,35	
4	0,55	
5	0,60	
6	0,65	
7	0,70	
8	Стационарный потенциал	—

- Для измерения стационарного потенциала системы (табл. 2.1, серия 8) отключают рабочий электрод от коллектора. Включают цифровой вольтметр и подключают его клеммы к рабочему электроду и электроду сравнения.

- Используя данные табл. 2.1, строят зависимость АС хрома (VI) от потенциала накопления и выбирают оптимальный потенциал адсорбционного концентрирования.

## **2. Выбор концентрации комплексообразователя в растворе**

- В программе «iva\_the best» выбирают методику «Cr-AC =  $f(\text{ДФК})$ ».

- В электрохимическую ячейку наливают 0,5 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup>, 0,02 см<sup>3</sup> раствора ДФКд концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> и 0,2 см<sup>3</sup> стандартного раствора Cr (VI) концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup>. Общий объем раствора доводят до 10 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Регистрируют первую серию вольтамперограмм. При условии воспроизводимости кривых в 1-й серии вводят в электрохимическую ячейку определенный объем раствора ДФКд (в соответствии с табл. 2.2) и выбирают команду «Продолжить». Регистрируют серии кривых № 2–6 при разных концентрациях реагента в растворе.

- Переходят к странице результатов обсчета кривых и вносят значения усредненных АС (мкА) в табл. 2.2.

- Используя данные табл. 2.2, строят зависимость АС хрома от логарифма концентрации ДФКд и выбирают оптимальную концентрацию реагента.

## **3. Выбор продолжительности концентрирования комплекса**

- В программе «iva\_the best» выбирают методику «Cr-AC =  $f(t)$ ».

- В электрохимическую ячейку наливают 0,5 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup>, добавляют выбранную в п. 2 концентрацию ДФКд и 0,1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Cr (VI) концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup>. Общий объем раствора доводят до 10 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

- Регистрируют первую серию вольтамперограмм. При условии хорошей воспроизводимости кривых в 1-й серии выбирают команду «Продолжить». Регистрируют серии кривых № 2–6 при разном времени концентрирования комплекса.

- Переходят к странице результатов обсчета кривых и вносят значения усредненных АС (мкА) в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2.2

**Зависимость АС хрома (VI) от концентрации реагента.**

**Условия эксперимента:  $0,15 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cr (VI)}$ ,  
потенциал адсорбционного концентрирования комплекса \_\_\_\_ В (оптим.),  
время концентрирования комплекса 30 с.**

№ серии	Исходная концентрация ДФКд, $\text{моль/дм}^3$	Объем раствора ДФКд, помещаемый в ячейку, $\text{см}^3$	Концентрация ДФКд в ячейке, $\text{моль/дм}^3$	$\lg C_{\text{ДФКд}}$	Величина АС хрома, мкА
1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,02	$5 \cdot 10^{-7}$		
2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,18	$5 \cdot 10^{-6}$		
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	$1 \cdot 10^{-5}$		
4	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,02	$2 \cdot 10^{-5}$		
5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,08	$5 \cdot 10^{-5}$		
6	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	$1 \cdot 10^{-4}$		

Т а б л и ц а 2.3

**Зависимость АС хрома (VI) от времени концентрирования комплекса.**

**Условия эксперимента:**

**$0,15 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cr (VI)} + \text{____ моль/дм}^3 \text{ ДФКд (оптим.)}$ .**

**Потенциал адсорбционного  
концентрирования комплекса \_\_\_\_ В (оптим.).**

№ серии	Время накопления, с	Величина АС хрома, мкА
1	10	
2	20	
3	60	
4	90	
5	120	
6	180	

- Используя данные табл. 2.3, строят зависимость АС хрома от времени накопления и выбирают оптимальное.

**Вывод:** коротко описывается ход выполнения работы, приводятся выбранные в ходе работы оптимальные условия количественного определения ионов  $\text{Cr (VI)}$  в присутствии ДФКд методом АдИВА: потенциала адсорбционного концентрирования, концентрации комплексообразователя в растворе, продолжительности концентрирования комплекса.

## Лабораторная работа 5

### Определение меди методом анодной ИВА на печатных электродах, модифицированных наночастицами золота

**Цель работы:** освоение технологии изготовления электродов на основе химически синтезированных наночастиц золота и их применение для вольтамперометрического определения массовых концентраций ионов меди с использованием вольтамперометрического анализатора «Эльсенс-Эко».

#### **Сущность метода определения**

Основным и интенсивно развиваемым направлением в современном электроанализе является создание электродов на основе наноматериалов, которые могут выполнять функции трансдюсеров, катализаторов и сигналообразующих меток. Поясним, что *трансдюсером* является устройство, преобразующее отклик распознающего элемента (физической или химической природы) в измеряемый сигнал (как правило, электрический), величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества. При этом во всех случаях определяющими являются свойства собственно наночастиц и размерные эффекты, которые проявляются в усилении их каталитической, адсорбционной и электрохимической активности по сравнению с соответствующим объемным материалом. Исполь-

зование наночастиц золота в качестве модификатора электродов для ИВА обусловлено их высокой электропроводностью, каталитической активностью, химической стойкостью и простотой получения стабильных золей золота.

Наночастицы золота синтезируют термохимическим методом Туркевича (сливают реагенты, затем при нагревании и перемешивании проводят реакцию) с использованием растворов золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  (или тетрахлоораурата калия  $\text{KAuCl}_4$ ) и свежеприготовленного цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .

Отличительной особенностью цитратного метода является то, что цитрат-ионы выступают одновременно в роли восстановителя  $\text{Au}$  (III) и стабилизатора наночастиц, поэтому их концентрация влияет как на скорость восстановления, так и на процесс роста наночастиц. Золи с разным размером наночастиц золота, полученные при варьировании соотношения  $C(\text{KAuCl}_4) : C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ , отличаются друг от друга окраской. Так, золь золота, синтезированный при соотношении концентраций, равном  $1 : (4 \div 5)$ , имеет насыщенный красный цвет и называется «красным» золем ( $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-r}$ ). Золи золота, синтезированные при соотношениях  $1 : 2$  и  $1 : 1$ , в проходящем свете имеют фиолетовую и синюю окраску, это соответственно «фиолетовый» ( $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-v}$ ) и «синий» ( $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-b}$ ) золи золота.

В оптических спектрах золей (рис. 2.10)  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-r}$  и  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-v}$  полосы поглощения наблюдаются при  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм и 530 нм соответственно, что соответствует поглощению сферическими наночастицами золота, максимальный радиус которых не превышает 10 и 25 нм соответственно. В случае  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-b}$  наблюдается сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{max}} = 550$  нм), что связано с увеличением радиуса наночастиц золота до 40 нм. Размытость максимума полосы поглощения золем  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-b}$  по сравнению с пиком оптической плотности золей  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-r}$  и  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-v}$  указывает на более широкое распределение наночастиц золота по размерам в первом золе.

Установлено, что уменьшение размера химически синтезированных наночастиц золота, локализованных на поверхности индифферентного электрода, наряду с увеличением электрохимической активности золота приводит к улучшению аналитических и метро-

логических характеристик определения  $\text{Cu (II)}$  методом ИВА. Поэтому для модифицирования электродов используют красный золь золота как самый мелкодисперсный и устойчивый к расслоению.

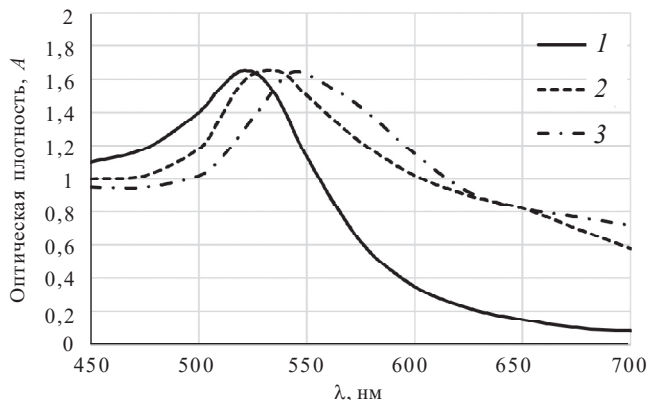


Рис. 2.10. Спектры оптического поглощения  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-r}$  (1),  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-v}$  (2) и  $\text{Au}_{\text{нано}}\text{-b}$  (3)

Измерения массовой концентрации меди выполняют методом анодной *инверсионной вольтамперометрии*, основанным на концентрировании ионов меди (II) на поверхности модифицированного нанозолотом индикаторного толсто пленочного углеродсодержащего электрода (ТУЭ) в форме интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (см. теоретическую часть настоящего раздела, с. 54–55) в результате предварительного электролиза анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией анодного тока электрорастворения по схеме:  $\text{Cu (0)} \rightarrow \text{Cu (II)}$ . С целью повышения чувствительности определения анодные вольтамперограммы регистрируют в производном режиме, и в качестве АС используют амплитуду производной вольтамперограммы  $dI/dE - E$  в интервале потенциалов окисления элементов. Определение концентрации ионов меди проводят по методу стандартных добавок, учитывающему мешающее влияние матрицы пробы на АС.

**Объект анализа:** раствор ионов  $\text{Cu (II)}$  с концентрацией 2–10  $\text{мкг/дм}^3$ .



### Оборудование:

- трехканальный анализатор инверсионный вольтамперометрический «Эльсенс-Эко» (рис. 2.11) в комплекте с ПК и 3-электродными электрохимическими ячейками (рис. 2.12), в состав которых входят:

- стакан стеклянный вместимостью 50 см<sup>3</sup> (электролизер);
- электрод рабочий (Р) – ТУЭ (ООО «НПП ЭкоБиоТест», Екатеринбург) с рабочей поверхностью  $\approx 0,10$  см<sup>2</sup>;
- электрод сравнения – хлоридсеребряный (С) (Ag/AgCl/3 моль/дм<sup>3</sup> KCl) типа ЭСр-10107 (ООО «Измерительная техника», Москва);
- электрод вспомогательный (В) – стержень из стеклогуглерода ( $d = 0,3$  см) или электрод хлоридсеребряный;
- стержень из фторопласта или капролона для перемешивания раствора;

- весы лабораторные аналитические;
- магнитная мешалка с контролируемым подогревом MR Hei-Standard (Heidolph Instruments, Германия);
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
- колбы плоскодонные по ГОСТ 25336–82;
- пипетка мерная градуированная по ГОСТ 29227–91 вместимостью 10 см<sup>3</sup>;

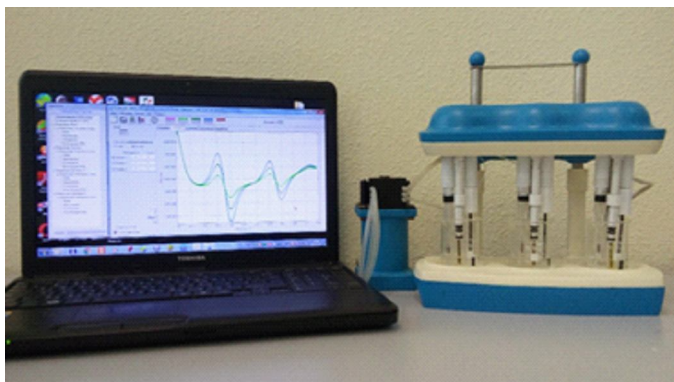


Рис. 2.11. Общий вид трехканального анализатора инверсионного вольтамперометрического «Эльсенс-Эко»

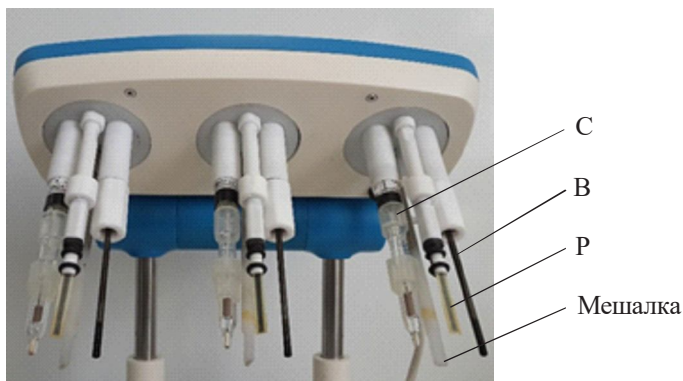


Рис. 2.12. Расположение электродов  
в коллекторе анализатора «Эльсенс-Эко»:

С – электрод сравнения; В – вспомогательный электрод;  
Р – рабочий (индикаторный) электрод

- пробирки мерные пластиковые вместимостью 5, 15 и 50 см<sup>3</sup>;
- держатели для пробирок;
- стакан термостойкий на 25 см<sup>3</sup> для синтеза золя с якорьком для перемешивания раствора;
- часовое стекло;
- промывалка.

### Реактивы:

- тетрахлоаурат калия (ТХАК) 98 % от Aldrich и раствор  $\text{KAuCl}_4$  концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;
- цитрат натрия двухводный (ЦН) по ГОСТ 22280–76, х. ч. и све-жеприготовленный раствор  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;
- кислота соляная по ГОСТ 14261–77, ос. ч. и раствор  $\text{HCl}$  концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup>;
- Государственный стандартный образец (ГСО) состава вод-ных растворов ионов меди (II) с аттестованным значением кон-центрации 1 г/дм<sup>3</sup> и стандартный раствор ионов меди (II) концент-рации 1000 мкг/дм<sup>3</sup>;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.

Приготовление раствора цитрата натрия концентрации  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ : на аналитических весах взвешивают  $0,1470 \text{ г}$  ЦН, переносят навеску в мерную пластиковую пробирку вместимостью  $5 \text{ см}^3$  и доводят объем раствора до метки  $5 \text{ см}^3$  деионизированной водой.

### **Выполнение эксперимента**

#### ***1. Синтез красного золь золота концентрации $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$***

В стаканчик для синтеза вместимостью  $25 \text{ см}^3$  опускают якорек во фторопластовом корпусе длиной  $12 \text{ мм}$ , приливают цилиндром  $10 \text{ см}^3$  раствора ТХАК концентрации  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ , помещают стакан на магнитную мешалку, устанавливают скорость перемешивания  $1200 \text{ об/мин}$  и нагревают раствор до кипения. Добавляют к кипящему раствору ТХАК по каплям при перемешивании  $0,5 \text{ см}^3$  свежеприготовленного раствора ЦН концентрации  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  для получения соотношения  $C(\text{ТХАК}) : C(\text{ЦН})$ , равного  $1 : 5$ . Накрывают стаканчик часовым стеклом и продолжают кипятить реакционную смесь в течение примерно  $15 \text{ мин.}$ , наблюдая за изменением окраски реакционной смеси во время синтеза: первоначальная слабо-желтая окраска ионов  $\text{AuCl}_4^-$  исчезает, раствор становится темно-синим, затем – фиолетовым и в конце – насыщенно красным, что указывает на структурные изменения, происходящие в системе. О полном восстановлении ионов золота (III) судят по прекращению изменения окраски золь, после чего нагревание прекращают и охлаждают золь до комнатной температуры при непрерывном перемешивании. Отключают перемешивание, выдерживают золь при комнатной температуре еще  $10\text{--}15 \text{ мин.}$  для окончательного созревания и переливают золь в пластиковую пробирку вместимостью  $15 \text{ см}^3$ .

#### ***2. Модифицирование поверхности ТУЭ наночастицами золота***

Поверхность ТУЭ в области рабочей зоны (рис. 2.7, б) модифицируют наночастицами золота методом капельного нанесения и испарения. Для приготовления модифицирующего раствора  $1 \text{ см}^3$  исходного красного золь золота  $\text{Au}_{\text{нано}}$ -г концентрации  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  разводят деионизированной водой в  $5$  раз в пластиковой пробирке вместимостью  $5 \text{ см}^3$  и тщательно перемешивают в течение  $1 \text{ мин.}$


С помощью дозатора  $0,007 \text{ см}^3$  полученного золя концентрации  $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$  наносят на рабочую зону электрода и оставляют при комнатной температуре на открытом воздухе до полного высыхания капли.


### **3. Проверка аналитических характеристик ТУЭ, модифицированного наночастицами золота (ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{nano}}$ )**

#### **3.1. Подготовка электрохимической ячейки**

В электролизер помещают  $2 \text{ см}^3$  раствора хлористоводородной кислоты концентрации  $3 \text{ моль/дм}^3$ , доводят объем раствора до метки на стакане ( $20 \text{ см}^3$ ) деионизированной водой и добавляют  $0,08 \text{ см}^3$  раствора, содержащего  $1000 \text{ мкг/дм}^3$  ионов меди.

#### **3.2. Запуск программы подготовки электрода к работе**

На рабочем столе компьютера или на диске С в папке «elSEco» открывают программу выполнения измерений elSEco.exe . В главном меню программного обеспечения анализатора выбирают команду «Методика» → «Загрузить». В открывшемся окне в папке «Methodics» выбирают и открывают методику «Aktivaziya elektroda CU-Au.mtd». Методика открывается в левой части рабочего окна «Управление» в сжатом виде. Для запуска методики выполняют команду «Готово» в нижней части окна «Управление». В левой части рабочего окна левой клавишей мыши отмечают номер ячейки как «Ячейка 1», «Ячейка 2» или «Ячейка 3», в которой будет производиться измерение, и константу дифференцирования (0,1 с).левой клавишей мыши в строке «Автомасштаб» выбирают фиксированное значение масштаба по току ( $\pm 100 \text{ мкА}$ ) (рис. 2.13).

В электролизер опускают электроды и запускают кнопкой  – «Старт процесса» – программу подготовки индикаторного электрода к работе.

После запуска программы активируется «Строка состояния программы», состоящая из трех частей, расположенных в левой части главного окна и внизу окна «Управление», отображающего текст методики.

В левой части главного окна отображается текст, описывающий текущую ступень выполнения программы и величины текущих

токов и потенциалов на рабочем электроде для каждого измерительного канала (электрохимической ячейки), кроме процессов регистрации вольтамперограмм.

В нижней части окна «Управление», содержащего текст методики, находятся счетчик времени, показывающий оставшееся время в секундах до завершения всего анализа, и индикатор, позволяющий оценивать степень завершенности выполняемой операции.

В левой нижней части главного окна находится также индикатор доступности порта компьютера. Порт открывается автоматически при нажатии кнопки «Старт процесса».

Основные элементы пользовательского интерфейса показаны на рис. 2.14.

### 3.3. Изучение зависимости аналитических сигналов от концентрации ионов меди в растворе

Зависимость АС ионов меди изучают в интервале концентраций 2–10 мкг/дм<sup>3</sup> с шагом 2 мкг/дм<sup>3</sup>. В электролизер, заполненный по п. 3.1, добавляют 0,04 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 1000 мкг/дм<sup>3</sup> ионов меди. В папке «Methodics» выбирают, открывают и запускают методику измерений «CU\_Au\_ApD1s\_3add.mtd».

Зарегистрированные вольтамперограммы отображаются в линейке выбора вольтамперограмм, расположенной под главным меню в верхней части рабочего окна. Линейка выбора служит для управления отображением графиков вольтамперограмм в активном рабочем окне и их выбора для обработки из числа зарегистрированных. Линейка выбора представляет собой ряд из 15 флажков, каждый из которых связан с одной вольтамперограммой. Цвет клеточки над флажком совпадает с цветом графика вольтамперограммы.

Клеточки разделены на пять серий в соответствии с типом раствора, для которого получена вольтамперограмма: 1 – фоновый

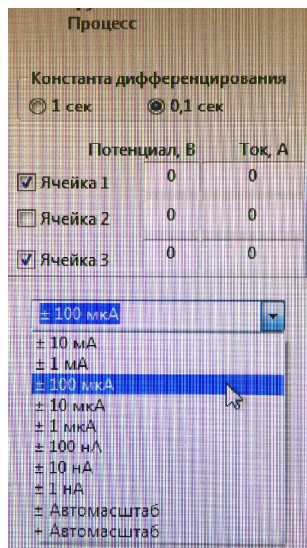


Рис. 2.13. Введение данных для загрузки программы

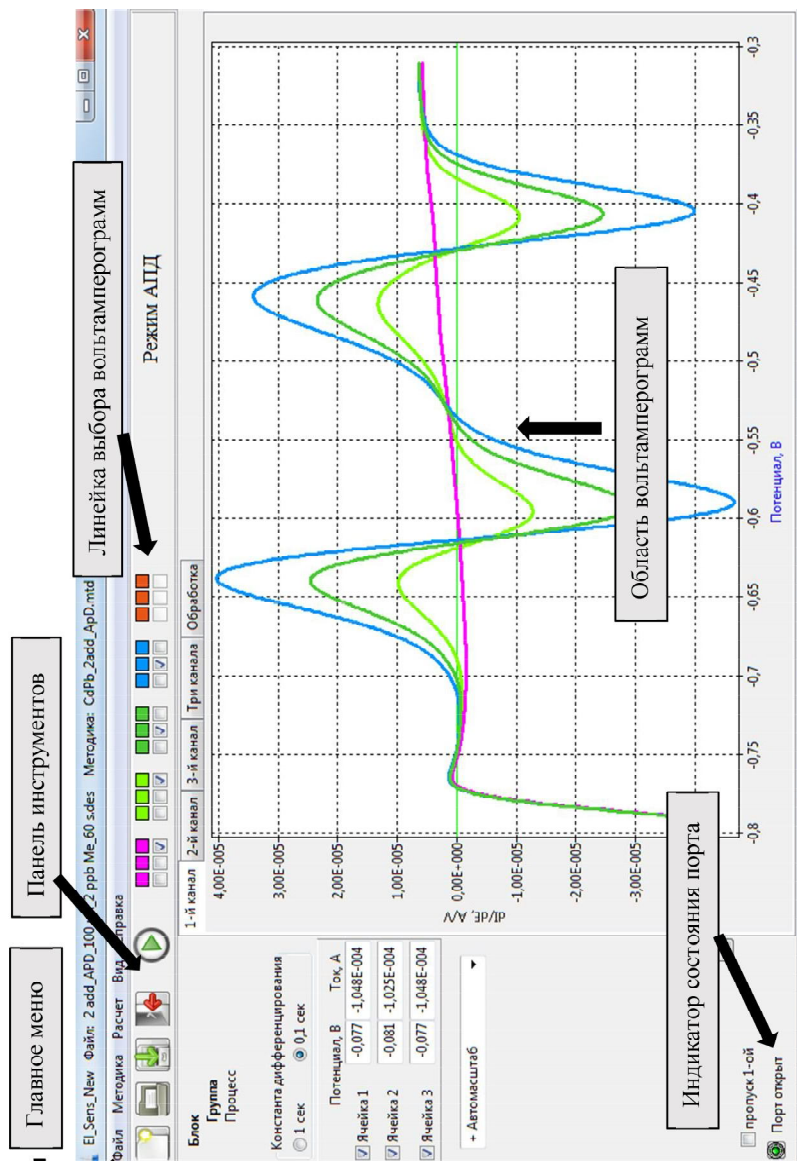


Рис. 2.14. Элементы пользовательского интерфейса

раствор; 2 – проба; 3 – проба со стандартной добавкой; 4 – проба с двумя добавками; 5 – проба с тремя добавками. Количество серий задается выбором используемой методики измерения.

В процессе анализа во всплывающих окнах «Управление раствором» в зависимости от выполняемой серии измерений задают: объем фона ( $20 \text{ см}^3$ ), объем пробы ( $0,04 \text{ см}^3$ ), объемы и концентрации стандартных добавок ( $0,04 \text{ см}^3$  концентрации  $1000 \text{ мкг/дм}^3$  ионов меди). После регистрации всех заданных в серии вольтамперограмм во всплывающем окне «Управление раствором» левой клавишей мыши следует выбрать предлагаемые опции:

- «Готово» – начинается выполнение следующей серии;
- «Повтор» – задается повторное выполнение серии измерений с потерей уже зарегистрированных в этой серии вольтамперограмм (если они воспроизводятся неудовлетворительно), после нажатия команды «Старт процесса»;
- «Отмена» – прекращается выполнение анализа с сохранением всех зарегистрированных данных.

Вольтамперограммы и результаты измерений в рабочем окне отображаются на страницах: «1-й канал», «2-й канал», «3-й канал», «Три канала» и «Обработка», которые переключаются нажатием левой кнопки мыши компьютера.

На страницу «Три канала» программа автоматически переходит в момент регистрации вольтамперограмм и выводит на экран одновременно три необработанные (несглаженные) кривые, которые заменяются в момент следующей регистрации другой тройкой кривых.

На странице отдельного измерительного канала «i канал» представлены вольтамперограммы, полученные в соответствующей номеру канала ячейке анализатора.

По окончании измерений в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Исходные данные». Проверяют правильность данных для расчета (рис. 2.15).

При необходимости в таблицы вносят исправления. Для подтверждения введенных данных нажимают кнопку «Готово». Расчет концентрации определяемого элемента в растворе пробы ( $\text{мкг/дм}^3$ )



Данные для расчета

☐ Пересчет на образцы

Параметр	Значение
Объем фона, мл	20,000
Объем пробы, мл	0,040

Концентрация в холостом опыте, мкг/л

Элемент	CU
Концентрация	0,000

Границы поиска элемента. В

Границы поиска	CU
Левая граница, В	0,300
Правая граница, В	0,430

Метод добавок

Определять элементы 1   CU

Количество добавок 3

1-я добавка	
Объем, мл	0,040
Концентрация, мкг/л	1000,000

2-я добавка	
Объем, мл	0,040
Концентрация, мкг/л	1000,000

3-я добавка	
Объем, мл	0,040
Концентрация, мкг/л	1000,000

Готово Отмена

Рис. 2.15. Исходные данные для расчета при построении градуировочного графика

получают, нажимая на команду «Расчет → Концентрация». При этом программа автоматически переходит на страницу «Обработка».

Страница «Обработка» содержит: название определяемых элементов, объемы фона и пробы, параметры добавок, границы поиска аналитических сигналов и комментарии. Эта информация – общая для трех каналов. В правой части страницы представлены *результаты* расчета концентраций ( $C$ , мкг/дм<sup>3</sup>) определяемых элементов в растворе пробы для каждого канала.

Для сохранения полученных результатов и выполнения ряда операций с файлами анализов используют команды группы «Файл»:

- «Новый» – используется для создания нового файла перед началом каждого анализа;
- «Открыть» – вызывает появление стандартного окна диалога, с помощью которого пользователь может выбрать файл из папки «Data», который необходимо открыть;
- «Сохранить» – служит для сохранения файла под предложенным программой именем или для сохранения изменений, внесенных в ранее открытый файл.




### 3.4. Построение градуировочного графика

- Перенос числовых данных в программу «LibreOffice».

Результаты анализа (числовые данные) следует экспортировать в программу «LibreOffice», выполняя команды: «Расчет → Протокол → Экспорт в текстовый файл → Разрешен» → «Сжать количество точек на вольтамперограмме до 64 левой клавишей мыши → Создать». При этом по умолчанию в папке «Result» на диске С в папке «elSEco» сохраняется файл в формате .csv. Далее на диске С открывают папку «Results», выбирают сохраненный файл и нажатием правой клавиши мыши на «Открыть с помощью» программы LibreOffice.Calc. Выбирают кодировку Юникод (UTF-8) и, установив флажок разделителями «Tab», нажимают кнопку «ОК».

Переносят полученные числовые значения аналитических сигналов для каждой концентрации ионов меди в приложение «Microsoft Excel» и строят градуировочный график зависимости АС от концентрации ионов меди в растворе, выбирая точечную диаграмму с маркерами. Задают параметры линии тренда для расчета уравнения регрессии. Оценивают степень линейности полученной зависимости по уравнению зависимости и коэффициенту корреляции  $R^2$ , делают вывод о возможности проведения анализа на содержание ионов меди методом стандартных добавок.

- Перенос вольтамперограмм в программу «LibreOffice».

Вольтамперограммы следует экспортировать в программу «LibreOffice», выполняя команды: «Расчет → Протокол → Сокращенная форма → Создать», во всплывающем окне «Документ» выбрать кнопку  – «Предварительный просмотр страницы». При этом изображение вольтамперограммы из активного канала (открытого на экране) копируется в буфер обмена (*clipboard*). Это изображение можно вставить в любой программный продукт, поддерживающий работу со стандартными форматами изображений.

Например, открыть программу «LibreOffice 4.2» (или выше), выбрать «LibreOfficeWriter»; курсором мыши указать место в тексте, куда следует поместить изображение, нажать правую кнопку мыши и выбрать из выпадающего меню команду «Вставить».

Полученный текстовый файл с изображением можно при необходимости сохранить в формате .doc.

Для переноса изображения в другие форматы (pdf, png, jpeg и т. д.) в «LibreOffice» выбрать опцию «Файл → Экспорт» или «Файл → Экспорт в pdf». При экспорте в pdf можно дополнительно установить «OpenDocumentfile», что позволит впоследствии редактировать его в любых программах, поддерживающих международные стандарты.

#### ***4. Определение концентрации ионов меди в модельном растворе методом стандартной добавки***

##### ***4.1. Проверка электрохимической ячейки на чистоту***

Электролизер и электроды многократно ополаскивают деионизированной водой. Затем в электролизер помещают 2 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки на стакане (20 см<sup>3</sup>) деионизированной водой. В папке «Methodics» выбирают и открывают методику «Cu-Au\_ApD1s\_2add.mtd». Опускают в электролизер электроды и запускают программу измерений для проверки ячейки на чистоту. Ячейка считается чистой, если при накоплении в течение 20 с на вольтамперограммах отсутствует выраженный АС меди в области потенциалов 0,30–0,45 В. В этом случае переходят к выполнению следующей процедуры. В противном случае повторяют отмывку и проверку на чистоту. Если на вольтамперограмме фонового электролита вновь регистрируется АС меди, определяют содержание ионов меди в холостом опыте.

##### ***4.2. Определение ионов меди в пробе***

Получают анализируемую пробу у преподавателя. Электролизер и электроды многократно ополаскивают деионизированной водой. В электролизер отбирают аликвоту 20 см<sup>3</sup> раствора пробы и 2 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup>. Опускают в электролизер рабочий электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Запускают выполнение методики измерений «Cu-Au\_ApD1s\_2add.mtd». В процессе анализа во всплывающих окнах задают объем пробы, объемы и концентрации стандартных добавок меди, границы поиска элемента (табл. 2.4).

Т а б л и ц а 2.4

**Исходные данные для расчета при анализе пробы**

№ п/п	Параметр	Значение
1	Объем фона, см <sup>3</sup>	2,00
2	Объем пробы, см <sup>3</sup>	20,00
3	Левая граница, В	0,30
4	Правая граница, В	0,43
5	Объемы 1-й и 2-й добавок Cu (II), см <sup>3</sup>	0,04
6	Концентрации 1-й и 2-й добавок Cu (II), мкг/дм <sup>3</sup>	1000

После окончания измерений в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Исходные данные», проверяют правильность заполнения таблиц (аналогично рис. 2.15 по данным табл. 2.4).

Далее в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Концентрация». Концентрация ионов меди в пробе воды ( $C_{Cu}$ , мкг/дм<sup>3</sup>) рассчитывается автоматически по формуле

$$C_{Cu} = \frac{AC_1 \cdot C_{AP} \cdot V_{AP}}{(AC_2 - AC_1) \cdot V_{ал}} - C_{хол}, \quad (2.19)$$

где  $AC_1$  и  $AC_2$  – средние значения величин аналитического сигнала ионов меди для пробы и для пробы с добавленным аттестованным раствором ионов меди, мкА/В;  $C_{AP}$  – концентрация аттестованного раствора ионов меди, из которого делают добавку в пробу, мкг/дм<sup>3</sup>;  $V_{AP}$  – объем аттестованного раствора ионов меди, добавленный в электролизер, см<sup>3</sup>;  $V_{ал}$  – объем аликвотной части пробы, помещенный в электролизер, см<sup>3</sup>;  $C_{хол}$  – концентрация ионов меди в контрольной (холостой) пробе, мкг/дм<sup>3</sup>.

Опыт повторяют и рассчитывают среднее значение из двух измерений.

**Вывод:** кратко описывается ход выполнения работы, приводятся характеристики градуировочного графика, представляется результат количественного анализа пробы на содержание ионов меди.

## Лабораторная работа 6

### **Определение никеля методом адсорбционной ИВА с использованием ТУЭ, модифицированных пленкой висмута**

**Цель работы:** освоение метода катодной адсорбционной ИВА с использованием толстопленочных углеродсодержащих электродов, предварительно модифицированных пленкой висмута, на примере определения ионов никеля с использованием вольтамперометрического анализатора «Эльсенс-Эко».

#### **Сущность метода определения**

Многие годы ртутные сенсоры использовались в ИВА благодаря их высокой чувствительности, воспроизводимости и селективности. Однако введение во многих странах мира запрета на использование металлической ртути выдвигает на первый план задачу создания безртутных электродов и использования их в электроанализе. В последние 10 лет для замены токсичных ртутных электродов все чаще используются сенсоры на основе висмута. Висмутосодержащие электроды обладают высоким перенапряжением водорода, имеют достаточно широкую область рабочих потенциалов и служат достойной заменой токсичных ртутных или ртутно-пленочных электродов. Такие сенсоры дают хорошо различимые, воспроизводимые сигналы. В качестве инертной подложки используют различные токопроводящие материалы: стеклоуглеродный электрод (СУЭ), графитовые карандашные стержни, угольные микроэлектроды, УПЭ, пиролитический графит, толстопленочные графиты и углеродсодержащие электроды (ТГЭ и ТУЭ), композитные графитовые электроды.

В анодной ИВА электроды, предварительно модифицированные электролитически осажденной пленкой висмута, в основном используют для одновременного определения  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$ . В качестве альтернативы ртутьсодержащим электродам висмутовые электроды нашли широкое применение также и в адсорбционной ИВА при определении металлов. Металлы на поверхнос-

ти висмутового электрода концентрируют в виде различных комплексных соединений. В качестве комплексообразующих реагентов применяют: диметилглиоксим (ДМГ), хлораниловую кислоту, диэтилететраминпентауксусную кислоту, купферон, poly(*p*-ABSA), эриохром сине-черный R, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ниоксим и др. Выбор реагента зависит от природы определяемого иона. Наибольшее распространение адсорбционная ИВА с использованием модифицированного висмутом электрода нашла при определении ионов кобальта и никеля в присутствии ДМГ.

Метод определения ионов никеля (II) заключается в предварительном концентрировании образовавшегося в растворе комплексного соединения никеля с ДМГ (диметилглиоксимата никеля  $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$ ) на поверхности модифицированного висмутом ТУЭ (ТУЭ/Bi) и последующем восстановлении адсорбированного комплекса (см. схемы 2.12–2.14, с. 54). Протекающий электродный процесс – это электрохимическое восстановление центрального иона с принятием двух электронов. Электродная реакция полностью необратима и завершается образованием элементного Ni и десорбцией ДМГ в раствор. Пленку висмута осаждают на поверхности ТУЭ предварительно путем электролиза концентрированных ацетатных растворов Bi (III).

Максимальный катодный ток восстановления диметилглиоксимата никеля, локализованного на поверхности индикаторного электрода, прямо пропорционально зависит от содержания ионов Ni (II) в растворе в интервале 1–60 мкг/дм<sup>3</sup> при времени концентрирования 5 с и является аналитическим сигналом. Массовую концентрацию никеля в растворе определяют методом добавки стандартного раствора ионов никеля (II), что существенно снижает возможное мешающее влияние матрицы пробы на АС. Обязательным условием использования метода добавок является прямо пропорциональная зависимость величины АС от содержания ионов в анализируемом растворе в исследуемой области концентраций.

**Объект анализа:** раствор ионов никеля (II) с концентрацией 2–50 мкг/дм<sup>3</sup>.

### **Оборудование:**

• трехканальный анализатор – инверсионный вольтамперометрический «Эльсенс-Эко» в комплекте с ПК и ячейками электрохимическими трехэлектродными для анализа (рис. 2.12, с. 76), в состав которых входят:

- стакан стеклянный вместимостью 50 см<sup>3</sup> (электролизер);
- электрод индикаторный – ТУЭ (производство ООО «НПП Эко-БиоТест», Екатеринбург) с рабочей поверхностью  $\approx 0,10$  см<sup>2</sup>;
- электрод сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl/3 моль/дм<sup>3</sup> KCl) типа ЭСр-10107 по ГОСТ 17792–72 (ООО «Измерительная техника», Москва);
- электрод вспомогательный – стержень из стеклоуглерода ( $d = 0,3$  см) или электрод хлоридсеребряный лабораторный типа ЭСр-10107/ 3,5М KCl по ГОСТ 17792–72;
- стержень из фторопласта для перемешивания раствора;
- ячейка электрохимическая для модифицирования ТУЭ пленкой висмута, в состав которой входят отдельный комплект электролизера с электродом сравнения, вспомогательным электродом и перемешивающим стержнем;
  - весы лабораторные аналитические;
  - дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
  - цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
  - пипетка мерная градуированная по ГОСТ 29227–91 вместимостью 10 см<sup>3</sup>;
  - колбы плоскодонные по ГОСТ 25336–82;
  - пробирки мерные пластиковые вместимостью 15 и 50 см<sup>3</sup>;
  - держатели для пробирок;
  - промывалка.

### **Реактивы:**

- натрий хлористый по ГОСТ 4233–77, х. ч. и раствор NaCl концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>;
- кислота азотная по ГОСТ 11125–84, ос. ч. и раствор HNO<sub>3</sub> концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;
- кислота уксусная по ГОСТ 61–75, х. ч., плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup> и раствор CH<sub>3</sub>COOH концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;


- натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, х. ч. и раствор NaOH концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;
- этанол по ТУ 6-09-4512–90, ос. ч.;
- диметилглиоксим по ГОСТ 5828–77, ч. д. а. и раствор ДМГ в этаноле концентрации 0,025 моль/дм<sup>3</sup>;
- аммиак по ГОСТ 24147–80, ос. ч., водный, с массовой долей 25 %;
- хлорид аммония по ГОСТ 3773–72, х. ч. или ТУ 6-09-587–75, ос. ч.;
- аммиачный буферный раствор концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup> по гидроксиду аммония и 1 моль/дм<sup>3</sup> по хлористому аммонiu;
- Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов висмута (III) с аттестованным значением концентрации 1 г/дм<sup>3</sup>;
- Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов никеля (II) с аттестованным значением концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> и стандартные растворы ионов никеля (II) концентраций 5 и 1 мг/дм<sup>3</sup>;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.


Приготовление раствора ДМГ концентрации 0,025 моль/дм<sup>3</sup> в этаноле: на аналитических весах взвешивают 0,0290 г ДМГ и переносят навеску в мерную пробирку вместимостью 15 см<sup>3</sup>. Добавляют этанол и доводят раствор до отметки 10 см<sup>3</sup>. Спиртовый раствор ДМГ годен 7 дней.

## **Выполнение эксперимента**

### ***1. Модифицирование поверхности ТУЭ пленкой висмута***

В стеклянный стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> (электролизер) помещают 1,8 см<sup>3</sup> раствора NaOH концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, 4,5 см<sup>3</sup> раствора CH<sub>3</sub>COOH концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> и 2 см<sup>3</sup> ГСО с аттестованным значением концентрации ионов Bi (III) 1 г/дм<sup>3</sup>. Общий объем раствора доводят деионизированной водой до метки 20 см<sup>3</sup>. pH полученного раствора должен быть 4,5 ± 0,2.

На рабочем столе компьютера или на диске C в папке «elSEco» (см. описание работы с анализатором в лабораторной работе 5) открывают программу выполнения измерений elSEco.exe . В глав-

ном меню ПО анализатора выбирают команду «Методика → Загрузить». В открывшемся окне в папке «Methodics» выбирают и открывают методику «Bi\_film\_prepare». Опускают в электролизер для модифицирования ТУЭ перемешивающий стержень, электроды сравнения и вспомогательный, а также индикаторный электрод. Нажатием на кнопку  – «Старт процесса» – запускают процедуру осаждения пленки висмута на поверхность ТУЭ путем электролиза раствора Bi (III) при потенциале  $-1,0$  В в течение 300 с при постоянном перемешивании раствора.

После проведения процедуры модифицирования электрод ТУЭ/Bi помещают в стаканчик с деионизированной водой. Электролизер, миксер и оставшиеся в коллекторе электроды многократно промывают деионизированной водой для удаления излишков висмута и заменяют их на предназначенные для измерений.

ТУЭ/Bi возможно использовать для анализа в течение 8–12 ч. Между измерениями его помещают в деионизированную воду.

## ***2. Проверка аналитических характеристик ТУЭ/Bi***

### ***2.1. Подготовка к работе ТУЭ/Bi***

Для подготовки ТУЭ/Bi к работе в электролизер для измерений помещают  $2\text{ см}^3$  раствора NaCl концентрации  $2\text{ моль/дм}^3$ ,  $0,2\text{ см}^3$  раствора ДМГ концентрации  $0,025\text{ моль/дм}^3$  и  $0,2\text{ см}^3$  аммиачного буферного раствора. Общий объем раствора доводят деионизированной водой до метки  $20\text{ см}^3$  на стакане и добавляют  $0,04\text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего  $5\text{ мг/дм}^3$  ионов никеля. С помощью универсальной индикаторной бумаги контролируют кислотность раствора в электролизере, которая должна быть в пределах  $\text{pH} = 9,5 \pm 0,5$ .

В электролизер опускают ТУЭ/Bi, электроды сравнения и вспомогательный, а также миксер (из комплекта для измерений). Запускают методику «Bi\_film\_activation.mtd».

### ***2.2. Отмывка электрохимической ячейки***

После окончания процедуры подготовки ТУЭ/Bi к работе электролизер и электроды промывают деионизированной водой. Затем индикаторный электрод убирают в стаканчик с деионизированной водой, в электролизер помещают примерно  $0,2\text{ см}^3$   $0,1\text{ моль/дм}^3$



раствора азотной кислоты и доводят до 20 см<sup>3</sup> деионизированной водой, опускают электрод сравнения, вспомогательный электрод и включают перемешивание на 4–5 мин. Затем перемешивание отключают, электролизер и электроды промывают деионизированной водой.

### *2.3. Изучение зависимости аналитических сигналов от концентрации ионов никеля в растворе*

АС регистрируют в интервале концентраций ионов никеля 10–50 мкг/дм<sup>3</sup> с шагом 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Электролизер заполняют по п. 2.1. В папке «Methodics» выбирают, открывают и запускают выполнение методики измерений «Ni\_Bi\_3add\_LR.mtd».

В процессе анализа во всплывающих окнах «Управление раствором» в зависимости от выполняемой серии измерений задают исходные данные (табл. 2.6):

Т а б л и ц а 2.6

#### **Исходные данные для расчета при построении градуировочного графика**

№ п/п	Параметр	Значение
1	Объем фона, см <sup>3</sup>	20,00
2	Объем пробы, см <sup>3</sup>	0,04
3	Левая граница, В	–1,00
4	Правая граница, В	–1,18
5	Определять элементы	1, Ni
6	Количество добавок	3
7	Объемы 1-й, 2-й и 3-й добавок Ni (II), см <sup>3</sup>	0,04
8	Концентрации 1-й, 2-й и 3-й добавок Ni (II), мкг/дм <sup>3</sup>	5000

По окончании измерений в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Исходные данные». Проверяют правильность данных для расчета (аналогично рис. 2.15, данные из табл. 2.6).

Построение градуировочной зависимости АС от концентрации ионов никеля проводят по п. 3.4 лабораторной работы 5 (с. 83–84). Оценивают степень линейности полученной зависимости по уравнению графика и коэффициенту корреляции  $R^2$ , делают вывод о возможности проведения анализа на содержание ионов никеля методом стандартных добавок.

### ***3. Определение концентрации ионов никеля в модельном растворе методом стандартной добавки***

#### ***3.1. Проверка электрохимической ячейки на чистоту***

В отмытый по п. 2.2 электролизер помещают 2 см<sup>3</sup> раствора NaCl концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>, 0,2 см<sup>3</sup> раствора диметилглиоксима концентрации 0,025 моль/дм<sup>3</sup> и 0,2 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора. Общий объем раствора доводят деионизированной водой до метки 20 см<sup>3</sup> на стакане.

В папке «Methodics» выбирают, открывают и запускают выполнение методики измерений «Ni\_Bi\_2add\_LR.mtd». Опускают в электролизер электроды и запускают программу измерений для проверки ячейки на чистоту. Ячейка считается чистой, если при накоплении в течение 5 с на вольтамперограммах фона отсутствует выраженный АС никеля. В этом случае анализ прерывают и переходят к выполнению следующей процедуры. В противном случае повторяют отмывку и проверку на чистоту ячейки. Если на вольтамперограмме фонового электролита вновь регистрируется АС никеля, определяют содержание ионов никеля в холостом опыте.

#### ***3.2. Определение никеля в пробе***

Получают пробу для анализа у преподавателя. Электрохимическую ячейку многократно ополаскивают деионизированной водой и отмывают по п. 2.2. Затем в электролизер мерной пипеткой помещают 20 см<sup>3</sup> пробы, 2 см<sup>3</sup> раствора NaCl концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>, 0,2 см<sup>3</sup> раствора ДМГ концентрации 0,025 моль/дм<sup>3</sup> и 0,2 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора. Опускают в электролизер индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Запускают выполнение методики измерений «Ni\_Bi\_2add\_LR.mtd».

В процессе анализа во всплывающих окнах задают исходные данные (табл. 2.7):

Т а б л и ц а 2.7

**Исходные данные для расчета при анализе пробы**

№ п/п	Параметр	Значение
1	Объем фона, см <sup>3</sup>	2,40
2	Объем пробы, см <sup>3</sup>	0,04
3	Левая граница, В	-1,00
4	Правая граница, В	-1,18
5	Определять элементы	1, Ni
6	Количество добавок	3
7	Объемы 1-й и 2-й добавок Ni (II), см <sup>3</sup>	0,04
8	Концентрации 1-й и 2-й добавок Ni (II), мкг/дм <sup>3</sup>	5000

После окончания измерений в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Исходные данные», проверяют правильность заполнения таблиц и установки границ поиска элемента (аналогично рис. 2.15, по данным табл. 2.7).

Далее в главном меню ПО выбирают команду «Расчет → Концентрация». Концентрация ионов никеля в пробе ( $C_{Ni}$ , мкг/дм<sup>3</sup>) рассчитывается автоматически по формуле 2.19 (с. 85). Опыт повторяют и рассчитывают среднее значение из двух измерений.

**Вывод:** описываются модифицирование и подготовка индикаторного электрода к измерениям, приводятся характеристики градуировочного графика, представляется результат количественного анализа пробы на содержание ионов никеля и сравнивается с заданным значением.

## Лабораторная работа 7

### Влияние формы задаваемого напряжения на аналитические параметры при вольтамперометрическом определении меди

**Цель работы:** сравнить режимы поляризации индикаторного электрода (линейный, квадратно-волновой и дифференциально-импульсный) на примере градуировочных характеристик ионов меди с использованием ВА анализатора «Autolab III».

#### Сущность метода определения

ВА методы основаны на измерении тока при изменяющемся напряжении, подаваемом на индикаторный электрод, помещенный в электрохимическую ячейку. Напряжение может меняться по-разному. В зависимости от формы задаваемого напряжения различают ВА с линейной разверткой потенциала, нормально- и дифференциально-импульсную, переменного тока, циклическую, осциллографическую ВА и др. Варианты методов ВА отличаются по *чувствительности* (минимально определяемой концентрации) и *разрешающей способности* (допустимому отношению концентраций сопутствующего и определяемого компонентов) и зависят от формы и скорости изменения поляризующего напряжения.

Принцип *линейной вольтамперометрии*: наложение линейной развертки (ЛР) потенциала на индикаторный электрод с постоянной скоростью. При определенном потенциале на электроде начинает протекать реакция и регистрируют ток, который протекает через электрохимическую ячейку. В этом случае ток является суммой фарадеевского тока  $I_f$ , обусловленного разрядом определяемого иона (деполяризатора) на электроде (полезный сигнал), и емкостного тока  $I_c$ , вызванного зарядением изменяющейся в процессе регистрации вольтамперограммы емкости двойного электрического слоя индикаторного электрода (помеха). При низких концентрациях деполяризатора соотношение сигнал/помеха ухудшается, и становится трудно выделять АС на фоне помехи. Предел обнаружения в линейной ВА достаточно высок и составляет  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Современные аппаратурные методы предусматривают различные способы инструментального разделения (селекции) фарадеевского тока от емкостного: варьирование форм изменения  $E$  во времени и соответствующую обработку сигнала-отклика. По этим признакам аппаратурные методы ВА подразделяются на методы с использованием частотной, временной, фазовой или нелинейной селекции фарадеевского тока. В некоторых методах имеет место комбинация различных способов селекции. На практике обычно применяют следующие способы улучшения соотношения  $I_{\text{ф}}/I_{\text{с}}$ : увеличение  $I_{\text{ф}}$ , уменьшение  $I_{\text{с}}$  и инструментальное разделение  $I_{\text{ф}}$  и  $I_{\text{с}}$ . Первый способ успешно реализуется в осциллографической и инверсионной ВА, второй – в импульсной и квадратно-волновой ВА, третий – в синусоидальной переменного-токовой ВА.

В последнем варианте ВА отношение  $I_{\text{ф}} : I_{\text{с}}$  получается большое, так как непрерывную составляющую, являющуюся основным источником  $I_{\text{с}}$ , отделяют, а переменную составляющую измеряют независимо. Отделение (фазовую селекцию) проводят, сдвигая фазы между фарадеевским откликом и емкостным, который находится в фазе с наложенным сигналом ( $0-45^\circ$  в зависимости от особенностей подвода электроактивного вещества). Ток  $I_{\text{с}}$  получается отфильтрованным. Это повышает чувствительность метода до  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, его разрешающую способность (возможно раздельно определять вещества, потенциалы полуволн ( $E_{1/2}$ ) которых различаются на 40 мВ при соотношении их концентраций до 1 : 1000) и дает возможность определения обратимо реагирующих веществ в присутствии компонентов, реагирующих необратимо (чувствительность при определении последних мала). Вольтамперограмма имеет вид кривой с симметричным пиком ( $E_{\text{max}} = E_{1/2}$ ).

Уменьшение  $I_{\text{с}}$  возможно двумя способами. *Частотная селекция* основана на том, что на стационарном электроде постоянно-токовые составляющие изменяются медленнее, чем переменного-токовые. Поэтому частотный спектр переменного сигнала расположен в области значительно более высоких частот, чем спектр постоянно-токовых составляющих. В такой ситуации частотная фильтрация переменной составляющей сигнала достаточно просто

реализуется с помощью частотно-избирательного синхронного демодулятора, формирующего постоянное напряжение, пропорциональное амплитуде переменного сигнала. Это напряжение образуется за счет выпрямления сигнала и его последующего усреднения за достаточно большое число периодов, при которых напряжение остается постоянным (при ступенчатой развертке) или изменяется незначительно (при линейной развертке).

*Временной способ селекции* основан на том, что при скачкообразном изменении электродного потенциала емкостный ток уменьшается существенно быстрее фарадеевского: первый уменьшается по экспоненциальному закону, а второй – по закону  $t^{-1/2}$  для обратимой электрохимической реакции и еще медленнее – для необратимой реакции. Поэтому если измерение тока проводить спустя определенное время от начала скачка потенциала, его значение будет определяться в основном фарадеевской составляющей. Этот прием используется в импульсных методах и называется стробированием (выбор определенного небольшого временного интервала для измерения).

В импульсной ВА переменное напряжение накладывается на линейную развертку потенциала импульсно. В методе также используют временную селекцию фарадеевского и емкостного токов, измеряя ток в конце действия импульса, как правило, в течение последних 20 мс. Возможно определение до  $10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup> веществ в присутствии 10 000-кратных количеств других компонентов, восстанавливающихся при меньшем потенциале. При такой подаче напряжения не сказывается емкостный ток ( $I_C \approx 0$ ), чувствительность метода увеличивается.

Различают нормальную и дифференциальную импульсную вольтамперометрию. *Нормальная импульсная вольтамперометрия* – на заданное напряжение накладываются постоянно возрастающие (на 1–2 мВ) импульсы переменной амплитуды. *Дифференциальная импульсная вольтамперометрия* – на линейно увеличивающееся постоянное напряжение с малой скоростью (например, 5 мВ/с), через равные промежутки времени налагают одинаковые

( $\Delta E = 2\text{--}100$  мВ) импульсы напряжения длительностью 4–80 мс, с частотой 0,3–1,0 Гц, при частоте сети питания 50 Гц. Измерение тока проводят дважды: до подачи импульса и в конце действия импульса (рис. 2.16). Зависимость разности токов  $\Delta I$  от линейно увеличивающегося постоянного напряжения выражается кривой с максимумом ( $E_{\text{max}} = E_{1/2}$ ) и называется дифференциальной импульсной вольтамперограммой. Величина минимально определяемой концентрации зависит от обратимости электродного процесса: для обратимых процессов –  $\approx 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>, для необратимых заметно выше –  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>.

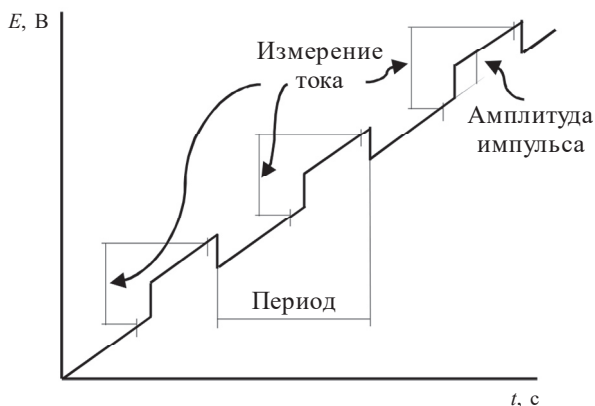


Рис. 2.16. Общий вид развертки потенциала в методе дифференциальной импульсной ВА

Что касается емкостной помехи, то на стационарном электроде ее составляющая, обусловленная ступенчатой разверткой потенциала, практически отсутствует, если пауза между импульсами в несколько раз больше их длительности. Поэтому регистрируемый емкостный ток в конце каждого импульса определяется очень малым значением экспоненциальной составляющей, вызванной данным импульсом. Разрешающая способность весьма высока, при разности потенциалов пиков 0,04–0,05 В они достаточно хорошо разделяются. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия является точным методом анализа.

Разновидность переменного-токовой ВА с прямоугольной формой изменения напряжения, называемая *квадратно-волновой* (КВВ) вольтамперометрией, основана на наложении на линейную развертку потенциала переменного прямоугольного напряжения с малой амплитудой  $\Delta E$  (5–30 мВ) и частотой в несколько десятков или сотен Гц (рис. 2.17). Выборка тока осуществляется в течение короткого времени в конце каждого полупериода переменного напряжения, когда емкостный ток минимален. При этом вольтамперограмма представляет собой зависимость амплитуды переменного сигнала на выходе устройства выборки-хранения от потенциала развертки.

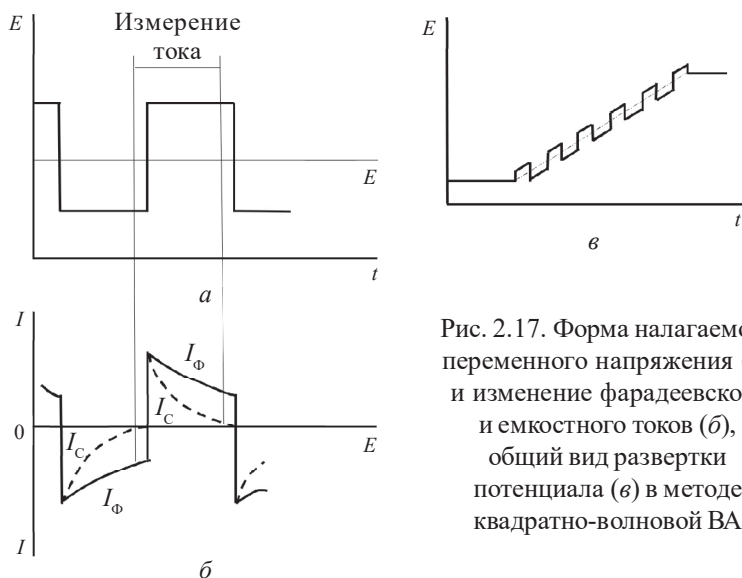


Рис. 2.17. Форма налагаемого переменного напряжения (а) и изменение фарадеевского и емкостного токов (б), общий вид развертки потенциала (в) в методе квадратно-волновой ВА

Временная селекция токов дает лучшие результаты, и поэтому минимальная определяемая концентрация в случае обратимого восстановления деполяризатора в методе КВВ вольтамперометрии на порядок ниже ( $5 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>), чем в синусоидальной переменного-токовой ВА, при разрешающей способности  $\approx 50$  мВ. В КВВ вольтамперометрии каждая точка регистрируемой вольтамперограммы формируется на основе усреднения результатов воздействия



большого числа поляризующих импульсов и соответствующих выборок тока, за счет чего снижается уровень шумовых помех.

На соотношение  $I_{\Phi}/I_C$  также влияет скорость изменения потенциала. С повышением скорости развертки емкостный ток растет быстрее фарадеевского ( $I_C \approx k \cdot v$ , в то время как  $I_{\Phi} \approx k \cdot v^{1/2}$ ), форма вольтамперограммы резко ухудшается, поэтому скорость развертки ( $v$ ) подбирают эмпирически. Обычно КВВ развертку потенциала регистрируют со скоростью порядка 0,5–2 В/с. Вольтамперограмма может быть зарегистрирована в течение нескольких секунд, по сравнению с 2–3 мин. в дифференциально-импульсной вольтамперометрии. В результате время анализа в целом существенно сокращается, что можно отнести к преимуществам КВВ развертки потенциала.

В настоящей лабораторной работе измерения массовой концентрации ионов меди выполняют методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА), основанным на электрохимическом концентрировании определяемого металла в виде амальгамы на поверхности индикаторного толстопленочного углеродсодержащего электрода, модифицированного каломелью (ТУЭ/К) в результате предварительного электролиза анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией максимального анодного тока электрорастворения металла из амальгамы при  $E_{\max} = (-0,3 \pm 0,05)$  В. При соблюдении оптимальных условий концентрирования/растворения анодный ток электропревращения меди прямо пропорционален концентрации ионов меди в растворе и является аналитическим сигналом.

ТУЭ/К представляет собой дорожку из углеродсодержащих чернил, нанесенных на непроводящую подложку (рис. 2.7, б, с. 64), высушенных при нагревании и предварительно модифицированных малым количеством нерастворимого соединения ртути. Перед использованием электрода модифицирующий слой электрохимически восстанавливают. С этой целью в электролизер помещают 10 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, опускают электроды и поляризуют ТУЭ/К ступенчато при потенциалах:

$$\begin{aligned} E_1 &= -0,8 \text{ В в течение } 60 \text{ с,} \\ E_2 &= -1,5 \text{ В в течение } 300 \text{ с.} \end{aligned}$$

В этом случае электроосаждение определяемого металла будет происходить на предварительно сформированную пленку ртути. После процедуры восстановления электрод можно использовать в течение 1–2 дней. Между измерениями ТУЭ/К обязательно помещают в деионизированную воду.

**Объекты анализа:** модельные растворы ионов меди.

**Задания:**

1. Изучить зависимость величины тока электрорастворения меди с поверхности ТУЭ/К в растворе состава  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl} + 20 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cu (II)}$  от скорости развертки потенциала при времени концентрирования 30 с. Использовать 3 режима поляризующего напряжения:

- линейный потенциостатический (ЛП);
- квадратно-волновой (КВ);
- дифференциально импульсный (ДИ).

Выбрать для каждого варианта оптимальную скорость поляризующего напряжения (заполнить табл. 2.8–2.10).

2. При выбранной скорости развертки потенциала и времени концентрирования 30 с построить для каждого режима поляризующего напряжения градуировочные графики в интервале 0–50 (с шагом 10)  $\text{мкг/дм}^3 \text{ Cu (II)}$ .

3. Качественно оценить и сравнить соотношение сигнал/помеха по простоте выделения аналитического сигнала (АС) на фоне помехи для всех режимов поляризующего напряжения.

4. На основании построенных градуировочных графиков рассчитать для каждого режима уравнение регрессии и предел обнаружения меди. Сравнить полученные данные и выбрать оптимальный режим поляризующего напряжения для определения ионов меди методом ИВА.

**Оборудование и средства измерения:**

• анализатор « $\mu$ Autolab III» – Compact Design (Metrohm AG, Швейцария) (рис. 2.18);

- электрохимическая ячейка, в комплект которой входят:
  - электролизер стеклянный вместимостью  $90 \text{ см}^3$ ;



Рис. 2.18. Внешний вид « $\mu$ Autolab III»

– индикаторный (рабочий) электрод – углеродсодержащий толсто-  
топленочный электрод, модифицированный каломелью (ТУЭ/К);

– электрод сравнения – хлоридсеребряный типа ЭСр-10103/  
3,5 моль/дм<sup>3</sup> KCl;

– вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода  
( $d = 0,3$  см);

- дозатор типа ПЛ-01-200 с комплектом наконечников;
- магнитная мешалка;
- колбы плоскодонные по ГОСТ 25336–82;
- пробирки мерные пластиковые с завинчивающейся крышкой  
емкостью 15 и 50 см<sup>3</sup>;
- промывалка.

### **Реактивы и материалы:**

• кислота соляная по ГОСТ 14261–77, ос. ч. и раствор HCl кон-  
центрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>;

• Государственный стандартный образец (ГСО) состава вод-  
ных растворов ионов Cu (II) с аттестованным значением концент-  
рации 1 г/дм<sup>3</sup> и аттестованный раствор (АР) меди концентрации  
10 мг/дм<sup>3</sup>;

- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002;
- бумага фильтровальная.

## Выполнение измерений

1. Включить компьютер и анализатор «μAutolab III» путем нажатия кнопки «Power» на корпусе прибора. Подключить к клеммам анализатора электроды: индикаторный ТУЭ/К – к красной клемме (WE), вспомогательный – к черной клемме (CE) и электрод сравнения – к голубой клемме (RE).

2. В предварительно отмытый электролизер опустить якорек для перемешивания, прилить мерной пробиркой 20 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Электролизер поместить на магнитную мешалку.

3. Подготовить ТУЭ/К к работе. Для этого открыть программу «Nova 1.11». На левой панели программы в опции «Procedures» выбрать режим регистрации «Linear sweep voltammetry potentiostatic». В открывшемся окне «Parameters» установить параметры для подготовки ТУЭ к работе:

Set potential ( $E_{\text{конц}}$ )	–0,8 В
Wait time ( $t_{\text{конц}}$ )	60 с
Set potential ( $E_{\text{конц}}$ )	–1,5 В
Wait time ( $t_{\text{конц}}$ )	300 с
Start potential ( $E_{\text{нач}}$ )	–0,3 В
Stop potential ( $E_{\text{кон}}$ )	0,7 В
Scan rate ( $v_{\text{разв}}$ )	0,1 В/с.

Запомнить метод как «каломель.pох». Запустить программу нажатием на значок «Start» (**без перемешивания раствора!**). *Перед нажатием на значок Start все электроды должны быть подключены к соответствующим клеммам!!!* Зарегистрировать вольтамперограмму растворения ртути и оценить величину анодного тока ртути. Если ток не превышает 100 мкА, операцию повторить.

4. Сполоснуть ячейку и электроды деионизированной водой, прилить мерной пробиркой 20 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, добавить 0,04 см<sup>3</sup> AP ионов меди концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup>. Зарегистрировать вольтамперограммы для 20 мкг/дм<sup>3</sup>

меди (II) в режимах КВВ, ДИ и ЛП в соответствии с п. 1 задания к данной лабораторной работе в следующих условиях:

- предварительное концентрирование:  $E = -0,8$  В в течение 30 с;
- успокоение:  $E_1 = -0,8$  В в течение 10 с;
- регистрация анодной вольтамперограммы в интервале  $(-0,8) - 0,0$  В;
- регенерация: 30 с при 0,0 В.

5. Заполняют табл. 2.8–2.10. Каждое измерение повторяют по 3 раза.

Т а б л и ц а 2.8

**КВВ ВА (амплитуда 0,025 В, шаг развертки 0,005 В)**

Частота импульса, Гц	Скорость развертки $E$ , В/с	АС для 20 мкг/дм <sup>3</sup> меди		$E$ пика, В	Ширина пика, мВ
		$I$ , мкА	$Q$ , мкКл		
10	0,05				
50	0,25				
100	0,5				
200	1,0				
300	1,5				

Т а б л и ц а 2.9

## ДИ ВА (амплитуда импульса 0,025 В)

Шаг развертки, В	Скорость развертки $E$ , В/с	АС для 20 мкг/дм <sup>3</sup> меди		$E$ пика, В	Ширина пика, мВ
		$I$ , мкА	$Q$ , мкКл		
0,002	0,004				
0,005	0,01				
0,01	0,02				
0,02	0,04				
0,05	0,10				
0,10	0,20				

Параметры измерения для разных режимов поляризации задавать в соответствии с табл. 2.11.

6. На основании данных табл. 2.8–2.10 строят зависимости АС для 20 мкг/дм<sup>3</sup> меди от скорости развертки потенциала в режимах КВВ, ДИ, ЛП и выбирают для каждого варианта *оптимальную* скорость поляризующего напряжения.

Т а б л и ц а 2.10

## ЛПВА

Скорость развертки $E$ , В/с	АС для 20 мкг/дм <sup>3</sup> меди		$E$ пика, В	Ширина пика, мВ
	$I$ , мкА	$Q$ , мкКл		
0,1				
0,2				
05				
1,0				
2,0				
5,0				

7. Ополаскивают электролизер и электроды деионизированной водой, приливают мерной пробиркой 20 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. При выбранной по п. 6 оптимальной скорости развертки потенциала и времени концентрирования 30 с строят для каждого режима поляризующего напряжения градуировочные графики в интервале 0–50 мкг/дм<sup>3</sup> Cu (II) с шагом 10 мкг/дм<sup>3</sup>

Таблица 2.11

**Параметры режимов поляризующего напряжения**

Параметры	Режим поляризующего напряжения		
	ЛП	КвВ	ДИ
Потенциал регенерации	Set potential	Conditioning potential	
Время регенерации	Wait time	Conditioning time	
Потенциал накопления	Set potential	Deposition potential	
Время накопления*	Wait time	Deposition time	
Начало развертки, $E_{\text{нач}}$ , В	Start potential	Begin potential	Initial potential
Конец развертки, $E_{\text{кон}}$ , В	Stop potential	End potential	
Шаг развертки, $dE$ , В		Step potential, 0,002–0,1 (реком. 0,005)	Step potential, 0,002–0,1 (0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1)
Частота импульса, Гц		Frequency 8–300 (10, 50, 100, 200, 300)	
Скорость развертки, В/с	0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5	Scan rate = = Frequency $\times$ $\times$ Step potential	Scan rate задается шагом развертки: при Step potential = 0,01 В и Scan rate = 0,02 В/с
Амплитуда импульса, В		Amplitude 0,001–0,1 (реком. 0,025)	Modulation amplitude 0,001–0,1 (реком. 0,025)

\* Добавить 10 с для успокоения раствора.



в соответствии с п. 2 задания к данной лабораторной работе. Регистрируют вольтамперограммы меди, начиная с вольтамперограмм фонового электролита. Каждое измерение повторяют по 3 раза. Добавки АР ионов меди вводят в соответствии с табл. 2.12.

Т а б л и ц а 2.12

**Данные для построения градуировочных графиков**

№ серии	Наименование серии	Объем АР Cu (II) (10 мг/дм <sup>3</sup> ), помещаемый в ячейку, см <sup>3</sup>	Концентрация Cu (II) в ячейке, мкг/дм <sup>3</sup> (при объеме раствора 10 см <sup>3</sup> )
1	Фон	0	Фон
2	1-я добавка	0,02	10,0
3	2-я добавка	0,04 (+ 0,02)	20,0
4	3-я добавка	0,06 (+ 0,02)	30,0
5	4-я добавка	0,08 (+ 0,02)	40,0
6	5-я добавка	0,10 (+ 0,02)	50,0

8. На основании построенных градуировочных графиков в программе «Excel» рассчитывают для каждого режима поляризирующего напряжения уравнения регрессии с коэффициентами корреляции и пределы обнаружения меди.

**Вывод:** для всех режимов поляризирующего напряжения качественно оценить соотношение сигнал/помеха по простоте выделения АС на фоне помехи, сравнить степень линейности полученных градуировочных графиков и выбрать оптимальный режим поляризирующего напряжения для определения ионов меди методом ИВА.

## Раздел 3

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### Обратимость электрохимических процессов

В основе методов электрохимического анализа лежат явления, или процессы, происходящие на электродах или в приэлектродном пространстве на границе соприкосновения фаз. Теоретически их относят к физической электрохимии, точнее, к трем ее областям: термодинамике, кинетике электродных процессов и теории процессов переноса.

Свойства растворов электролитов, их зависимость от состава, температуры и давления рассматриваются в рамках *термодинамики*, которая позволяет описывать равновесия реакций и равновесные потенциалы электрохимических систем. С помощью термодинамики удобно также выражать движущие силы в случае необратимых процессов. После калориметрии электрохимия является для химической термодинамики вторым наиболее важным источником получения информации. Термодинамика рассматривает только изменения энергии и энтропии в ходе реакции. От взаимосвязи между этими фундаментальными функциями состояния зависит, до какой степени превращения будет протекать реакция, т. е. каково будет состояние равновесия. Однако термодинамика ничего не говорит о скорости, с которой состояние равновесия может быть достигнуто, и механизме протекания реакции.

С *кинетикой* электродных процессов мы сталкиваемся при отклонениях от равновесных условий и поверхностных перенапряжениях, необходимых для протекания электродных реакций с заметными скоростями. Не менее важны неравновесности, связанные с процессами *переноса в растворах*. Это видно на таких примерах, как омические потери в средах с низкой электропроводностью

или ограничение скорости переноса вещества к электроду и продуктов реакции от электрода. При прохождении тока через ячейку на поверхности электродов протекают электрохимические реакции, вследствие чего нарушается равновесие и изменяется электродный потенциал. Это изменение тем больше, чем выше скорость электродной реакции, которая зависит от природы электрода и свойств его поверхности, а также от состава раствора вблизи электрода, т. е. от строения двойного электрического слоя.

Существуют различные определения понятий *обратимая* и *необратимая* электрохимическая реакция.

Так, процессы, для которых справедливо уравнение Нернста (см. с. 10), относят к обратимым. Уравнение Нернста выражает зависимость между поверхностными концентрациями и потенциалом электрода независимо от величины тока. В этом случае поверхностное равновесие обусловлено быстрой кинетикой переноса заряда. Обратимыми реакции можно назвать и в том случае, когда они протекают с высоким *током обмена* (ток обмена характеризует равные по величине скорости катодного и анодного процессов при равновесном электродном потенциале  $E_p$ ). Кроме токов обмена, для характеристики обратимости электродных процессов используют константы скорости, как в химической кинетике.

В электрохимии электродный процесс называется необратимым, когда стадия переноса заряда протекает медленно. В этом случае анодная и катодная реакции одновременно практически не протекают. Для появления тока необходимо, чтобы реакция переноса заряда в том или ином направлении была ускорена увеличением перенапряжения.

Если электродный процесс не является ни обратимым, ни необратимым, то говорят о *квазиобратимости*.

В общем случае любой процесс называют необратимым тогда, когда скорость прямой реакции намного выше скорости обратной реакции, так что скоростью последней можно пренебречь. Если константы скорости прямой и обратной реакций обозначить  $k_{пр}$  и  $k_{обр}$ , то реакцию можно назвать необратимой в том случае, когда  $k_{пр} > 100k_{обр}$ . Для обратимых реакций  $k_{пр} \approx k_{обр}$ .

Однако следует учитывать, что скорость переноса заряда зависит от потенциала электрода. При этом обратимость процесса определяется не только током обмена, но и перенапряжением, необходимым для протекания электрохимической реакции. Реакция, для которой  $k_{\text{пр}} \approx k_{\text{обр}}$  при одном потенциале, может стать полностью необратимой при другом потенциале, поскольку константы равновесия меняются с изменением потенциала электрода, причем в противоположные стороны. Скорость реакции может измениться и вследствие блокировки электродной поверхности продуктами электропревращения исходных веществ.

В некоторых случаях обратимым называют электродный процесс, для которого величина тока ограничена скоростью любой стадии, кроме стадии переноса заряда. В то же время необратимым называют электродный процесс, скорость которого определяется скоростью переноса заряда.

## Механизм электродных процессов

Механизм процессов, протекающих на электроде, может быть весьма сложным. Обычно его представляют в виде последовательных стадий, в результате которых вещество превращается из одной формы в другую:  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \dots$

Отдельные стадии электродных процессов могут быть как *химическими* (С), так и *электрохимическими* (Е), причем каждая стадия характеризуется своими кинетическими параметрами. Химическая стадия – это процесс превращения вещества, при котором не происходит переноса электрона на электрод или от него. Она может протекать как в глубине раствора, так и непосредственно у поверхности электрода. Скорость химической стадии не зависит от потенциала электрода и подчиняется законам химической кинетики. Однако она может влиять на перенос заряда, происходящий на других стадиях. О протекании химической стадии судят по косвенным признакам, например, по изменению концентрации электроактивных веществ.

Электрохимическая стадия состоит в переносе электрона от электрода или на электрод, при этом во внешней цепи наблюдается электрический ток, который можно измерить. Она подчиняется законам электрохимической кинетики, описываемым, например, уравнением Батлера – Фольмера:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\},$$

где  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  $i_0$  – плотность тока обмена, А/м<sup>2</sup>;  $\alpha$  – коэффициент переноса заряда;  $\eta$  – перенапряжение, В.

Скорость протекания электрохимической стадии зависит от потенциала электрода. Установлено, что на собственно электрохимической стадии всегда происходит перенос лишь одного электрона. Имеющиеся в литературе примеры переноса двух или более электронов обусловлены тем, что современные приборы не всегда в состоянии зарегистрировать отдельные стадии многоэлектронных процессов. Поэтому необходимо проводить различие между стехиометрическим числом электронов, участвующих в электрохимической реакции  $n$ , и числом электронов, переносимых в одной из стадий электрохимического процесса. Такая ситуация имеет место при необратимых многоэлектронных процессах переноса заряда. Здесь часто самой медленной является первая стадия, в ходе которой присоединяется один электрон, тогда как реакции переноса остальных электронов идут с большей скоростью.

Если электрохимическая реакция протекает в несколько стадий, то ее скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии. При этом общее число электронов, участвующих в лимитирующей стадии, может не быть равным  $n$ . В большинстве случаев оно равно единице. Число электронов, участвующих в одной из стадий сложной электрохимической реакции, называется стехиометрическим фактором и обозначается  $\gamma$ . Оно имеет тот же смысл, что и число  $n$  для общей реакции. Если электродный процесс протекает в одну стадию, то  $\gamma = n$ .

Последовательно протекающие электрохимические стадии электродного процесса обозначают как **ЕЕ**-процесс:



Он может проявляться в виде одноэлектронных стадий много-электронной реакции при различных электродных потенциалах. Кинетика такого процесса зависит от соотношения величин констант скоростей отдельных стадий, которые, в свою очередь, зависят от потенциала электрода.

Две последовательно протекающие химические стадии составляют **СС**-процесс:



Общая скорость такого процесса зависит от величины константы скорости наиболее медленной стадии и концентрации реагирующих на этой стадии веществ. Если скорости обеих стадий сопоставимы, то на общую скорость процесса влияют обе стадии.

Возможен также вариант, когда в электрохимической стадии участвует одна из двух форм исследуемого вещества, между которыми устанавливается равновесие, **СЕ**-процесс:



Наблюдаемый для таких процессов ток определяется константой равновесия  $K_{\text{равн}} = [B]/[A]$  и является функцией концентрации вещества А, а не В, так как поверхностная концентрация вещества В определяется скоростью химической реакции.

Если предшествующая химическая реакция протекает в объеме раствора, а не на поверхности электрода, то замена веществ В на А допустима лишь в том случае, если известна зависимость между поверхностной и объемной концентрациями вещества В. Поскольку скорость электрохимической стадии зависит от потенциала электрода, то при его изменении можно перейти от процесса, определяемого скоростью химической стадии, к процессу, почти целиком определяемому кинетикой электрохимической реакции.

**ЕС**-процесс напоминает рассмотренный выше **СЕ**-процесс. Влияние последующей химической реакции



на потенциал восстановления вещества А тем сильнее, чем больше константа скорости последующей химической реакции. В реакции восстановления потенциал смещается в направлении положительных потенциалов, а в реакции окисления – в противоположную сторону.

О трехстадийных процессах в литературе сведений мало. Большинство из них до сих пор не изучено. Процессы ССС- и ЕЕЕ-представляют собой варианты процессов СС- и ЕЕ- соответственно, а процессы ЕЕС-, СЕЕ-, ССЕ- и ЕСС- можно рассматривать как двухстадийные, так как две стадии одного и того же типа, меняя условия эксперимента, различить весьма трудно. Интерес представляет лишь процесс с двумя стадиями переноса заряда и разделяющей их химической реакцией, т. е. ЕСЕ-процесс:



в котором скорости электрохимических стадий являются функцией потенциала электрода, а скорость химической реакции почти не зависит от него. Варьируя условия эксперимента, можно оценить влияние химической реакции на скорость электродного процесса. Если скорость этой реакции достаточно велика по сравнению с электрохимическими стадиями, то такой процесс невозможно отличить от ЕЕ-процесса.

Особый случай представляют каталитические ЕС-процессы, при которых исходный реагент А химически регенерируется из продукта В:



Регенерация вещества А происходит при участии третьего компонента Х, присутствующего в избытке, т. е. химическая реакция имеет не первый, а псевдопервый порядок. Примером такого процесса может служить электровосстановление Fe (III) в присутствии гидропероксида в кислой среде. При введении в раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ток увеличивается, так как часть образовавшихся ионов Fe (II) окисляется обратно до Fe (III).

## Циклическая вольтамперометрия

Детальную информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем позволяет получить *циклическая вольтамперометрия* – один из наиболее востребованных электрохимических методов исследования.

Наиболее общая экспериментальная установка для регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) состоит из электрохимической ячейки с тремя электродами, а именно вспомогательного электрода (ВЭ), электрода сравнения (ЭС) и рабочего (индикаторного) электрода (РЭ), погруженных в раствор электролита и подключенных к потенциостату, который позволяет контролировать разницу потенциалов между ЭС и РЭ с минимальным влиянием омического падения напряжения  $I \cdot R$  в растворе. В этой схеме ток, текущий через ЭС, также является минимальным; ЭС практически не поляризуется и, следовательно, разница потенциалов между РЭ и ЭС остается постоянной.

Главная особенность циклической вольтамперометрии состоит в том, что потенциал, приложенный к системе в конце цикла измерения, возвращается к первоначальному значению, т. е. изменяется циклически. В таком случае на ЦВА регистрируются отдельные пики, характеризующие процессы окисления или восстановления. Если изначально образуется продукт восстановления (или окисления), то при обратной развертке потенциала он окисляется (или соответственно восстанавливается). Данные окислительно-восстановительные процессы происходят на поверхности твердого электрода согласно уравнениям реакций по схемам:



Таким образом, происходит циклическое изменение состояния исследуемого вещества. Циклическая вольтамперометрия – это совокупность анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов, проходящих на электроде. Вид ЦВА зависит от многих факторов, в особенности от степени обратимости электродного процесса (рис. 3.1).



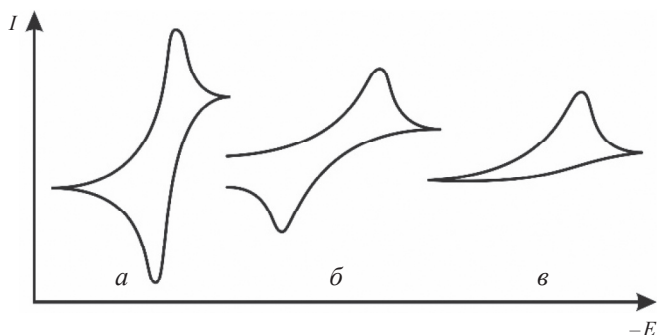


Рис. 3.1. Типичные циклические «катодно-анодные» вольтамперограммы для обратимого (а), квазиобратимого (б) и необратимого (в) электродных процессов

Если с заметной скоростью протекает только катодный процесс, то анодный пик может вообще отсутствовать (рис. 3.1, в) (аналогично при малой скорости катодного процесса отсутствует катодный пик). ЦВА с единственным катодным пиком можно наблюдать и тогда, когда за электрохимическим восстановлением следует быстрая химическая реакция с образованием продукта, не способного к окислению.

Некоторые характеристические параметры ЦВА обратимых и необратимых процессов приведены на рис. 3.2–3.3.

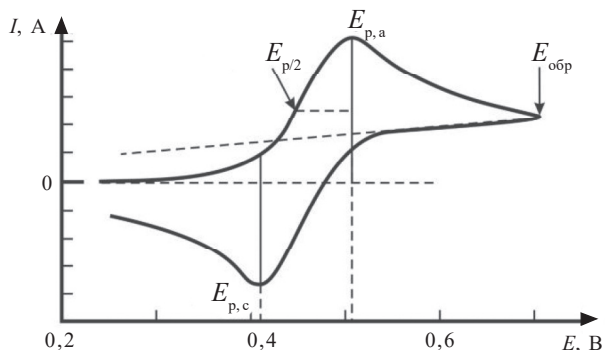


Рис. 3.2. Экспериментальная ЦВА для обратимого процесса и методология получения характеристических параметров

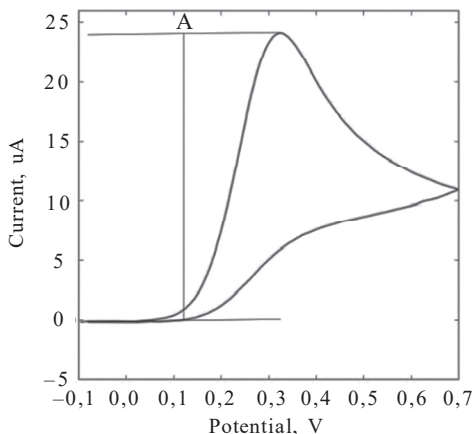


Рис. 3.3. Измерение аналитического сигнала на экспериментальной ЦВА для необратимого процесса

Для обратимых процессов (рис. 3.2) нулевая линия тока при сканировании в прямом направлении является базовой линией для определения величины тока анодного пика ( $I_{p,a}$ ). При сканировании в обратном направлении линия, проведенная из точки пересечения линии тока при развертке в прямом направлении с линией тока обратного направления (содержит дополнительные емкостные составляющие), служит базовой линией для определения величины тока катодного пика ( $I_{p,c}$ ). Если токи пиков  $I_{p,a}$  и  $I_{p,c}$  и потенциалы пиков  $E_{p,a}$  и  $E_{p,c}$  для анодного и катодного процессов соответственно определены, то можно рассчитать потенциал полуволны  $E_{1/2}$  как  $\frac{1}{2}(E_{p,c} + E_{p,a})$ . Потенциал полуволны можно определить и из потенциалов пиков как потенциал, при котором ток равен половине максимального тока пика,  $E_{p/2,a}$  или  $E_{p/2,c}$ . Другим важным параметром при анализе вольтамперограмм является отношение токов пиков  $I_{p,a}/I_{p,c}$ , которое может быть определено экспериментально.

Для необратимых процессов с единственным пиком его величину измеряют как показано на рис. 3.3.

Имеющиеся четкие диагностические критерии для оценки характеристик ЦВА позволяют установить степень обратимости процесса гетерогенного переноса электрона, определить число пере-

носимых электронов  $n$ , приходящихся на одну молекулу, константы скорости гетерогенного переноса электронов или гомогенных химических реакций, сопутствующих стадии переноса заряда, а также рассчитать коэффициент диффузии электроактивного вещества и ряд других важных параметров.

Присущие циклической вольтамперометрии ограничения, такие как невозможность получения информации о структуре вещества, устраняются при ее объединении со структурно более богатыми спектроскопическими методами или другими методами детектирования. Например, одновременное применение циклической вольтамперометрии и различных типов спектроскопии, дифракционных методов, микровесов на основе кристаллов кварца и плазменного резонанса позволяет получить детальную структурную информацию о химических изменениях, которые сопровождают процесс электронного переноса. Следует заметить, что применять критерии, полученные из ЦВА, для установления механизма электродных процессов необходимо с большой осторожностью. Вероятность протекания электродного процесса по другому механизму требует, чтобы предполагаемый механизм был проверен независимыми методами, основанными на измерениях *in situ*, или методами, объединенными с вольтамперометрическими измерениями.

## Метод вращающегося дискового электрода

В 50-х гг. XX в. советским физиком В. Г. Левичем была развита теория конвективной диффузии, основным моментом которой являлся учет конвективной составляющей переноса вещества внутри диффузионного слоя. Он выдвинул идею об учете конвективного потока в растворе электролита, которую можно реализовать с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) (рис. 3.4).

Рабочей частью ВДЭ служит стеклоуглеродный или металлический (Pt, Cu, Au и т. д.) диск, который впрессован в изолирующую оболочку. Оболочка вместе с диском приводится во вращение вокруг оси самого электрода при помощи электромотора. Диск

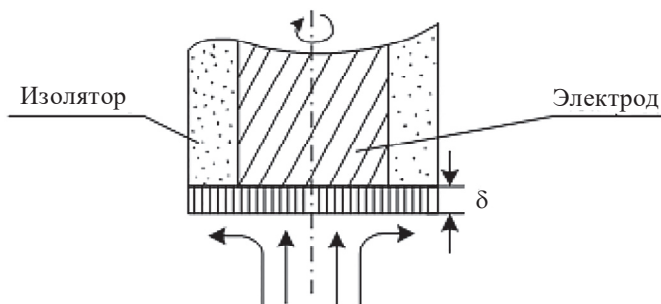


Рис. 3.4. Схема устройства ВДЭ

через металлический токоотвод поляризуется от внешнего источника тока. Важно, чтобы поверхность электрода была гладкой и его сечение во много раз превосходило толщину диффузионного слоя.

При вращении электрода раствор, соприкасающийся с центром диска, отбрасывается к его краям, а снизу к центру электрода подходят новые потоки раствора. Согласно гидродинамической теории в этих условиях при ламинарном режиме размешивания вблизи ВДЭ образуется граничный слой толщиной  $\delta_0$ , в котором происходит монотонное изменение скорости движения жидкости относительно поверхности электрода. Толщина ламинарного слоя рассчитывается по уравнению Левича (3.1):

$$\delta_0 = \chi^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{-1/2}, \quad (3.1)$$

где  $\chi$  – расстояние от центра диска, м;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии электроактивного компонента,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\nu$  – линейная скорость вращения диска,  $\text{м} \cdot \text{рад}/\text{с}$ , равная

$$\nu = \chi \cdot \omega, \quad (3.2)$$

$\omega$  – скорость вращения диска,  $\text{рад}/\text{с}$ , равная

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f, \quad (3.3)$$

$f$  – угловая частота, Гц.

Подставив уравнения (3.2) и (3.3) в уравнение (3.1), можно получить уравнение (3.4):

$$\delta_0 = 1,61 \cdot \nu^{-1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2}. \quad (3.4)$$

Величина  $\delta_0$  не зависит от расстояния до оси вращения электрода и возрастает с уменьшением  $\omega$ . При условии контроля электрохимического процесса замедленной диффузией плотность тока диффузии ( $A/m^2$ ) будет составлять

$$i_d = n \cdot F \cdot D \cdot (C_0 - C_s) \cdot \delta_0^{-1/2}, \quad (3.5)$$

$$i_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot (C_0 - C_s) \cdot \omega^{1/2}, \quad (3.6)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $C_0$  и  $C_s$  – концентрации исходного вещества в приэлектродном слое и в объеме раствора соответственно (моль/ $m^3$ ).

Уравнение (3.6) справедливо при избытке фонового электролита, когда можно не учитывать эффект миграции. Расчеты по формуле (3.6) и эксперимент согласуются до 1 %.

При больших катодных поляризациях, когда  $C_0 = 0$ , плотность тока достигает своего предельного значения:

$$i_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_s \cdot \omega^{1/2}. \quad (3.7)$$

Чем ближе к поверхности электрода, тем меньше скорость потока жидкости относительно диска и тем большую роль в подводе реагирующих веществ и в отводе продуктов реакции играет диффузия. Таким образом, распределение концентрации реагирующих веществ у поверхности вращающегося дискового электрода обусловлено диффузией в движущейся жидкости. Перемешивание электролита не нарушает формы поляризационной кривой в условиях лимитирующей стадии массопереноса, но значительно повышает измеряемые токи и резко сокращает время установления стационарного состояния (от часов до долей секунды).

Особенности ВДЭ:

1. Режим движения жидкости должен быть ламинарным; число Рейнольдса  $Re$  (характеризующее отношение нелинейного и диссипативного членов в уравнении Навье – Стокса), равное

$$Re = r_0^2 \cdot \omega \cdot \nu^{-1}, \quad (3.8)$$

должно быть в интервале от 1 до  $10^5$ .

2. Если зависимость  $I_d = a \cdot \omega^{-1/2}$  описывается прямой, выходящей из начала координат, то процесс контролируется диффузионной кинетикой. Возможно отклонение от линейной зависимости из-за следующих причин: плохо отцентрирован диск; поверхность диска шероховатая (нарушается ламинарный слой на поверхности электрода), и на поверхности диска протекает несколько электродных реакций, причем одна из них не контролируется диффузией.

3. При исследованиях концентрация фонового электролита должна быть в 2 раза выше концентрации разряжающихся ионов.

4. Если величина диффузионного тока не зависит от скорости вращения диска, то процесс контролируется замедленной химической реакцией.

5. Если на поляризационной кривой отсутствует площадка предельного тока, то процесс контролируется замедленным разрядом.

Задачи, решаемые методами ВДЭ:

1. Аналитическая – определение концентрации разряжающихся ионов, если известны коэффициент диффузии и количество электронов, участвующих в реакции.

2. Определение коэффициента диффузии, если известны концентрация и количество электронов, участвующих в реакции.

3. Определение типа лимитирующей стадии.

4. Определение порядка реакции.

5. Определение кинетических параметров процесса.

## **Хроноамперометрия**

*Хроноамперометрия* (ХА) относится к неравновесным методам анализа и основана на изучении зависимости величины тока, протекающего через электролитическую ячейку, от времени при определенном значении электродного потенциала поляризуемого электрода, достаточном для протекания процесса электропревращения исследуемого вещества. Этот потенциал можно поддерживать, например, с помощью потенциостата. Электрохимический процесс проводят в течение сравнительно короткого времени (от нескольких

секунд до нескольких минут) на рабочем стационарном электроде (например, платиновом, графитовом, ртутном) в неперемешиваемом растворе, содержащем настолько большой избыток фонового электролита, что ионная сила раствора практически не зависит от концентрации исследуемого электроактивного вещества. Вспомогательный электрод (ВЭ) используют обычно платиновый или графитовый.

Потенциал РЭ выбирают в области за пиком окисления/восстановления изучаемого вещества на основании предварительно зарегистрированной ЦВА (рис. 3.5). Для выбора оптимального потенциала электропревращения вещества регистрируют серию хроноамперограмм при потенциалах от начала пика до его подножия с шагом, например, 0,01–0,05 В (эти цифры зависят от формы пика: чем острее пик, тем меньше шаг).

Затем накладывают все хроноамперограммы друг на друга. При верно выбранном потенциале, ХА будут совпадать с *первой секунды* до окончания регистрации процесса, как при одном потенциале, так и при разных потенциалах в определенном диапазоне (рис 3.6).

Для приведенного примера оптимальным интервалом потенциалов для регистрации хроноамперограмм триазида является (–0,61)–(–0,65) В.

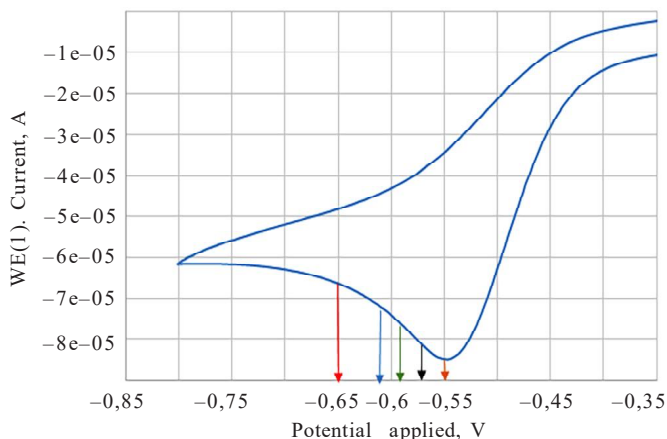


Рис. 3.5. Выбор потенциала для регистрации хроноамперограмм

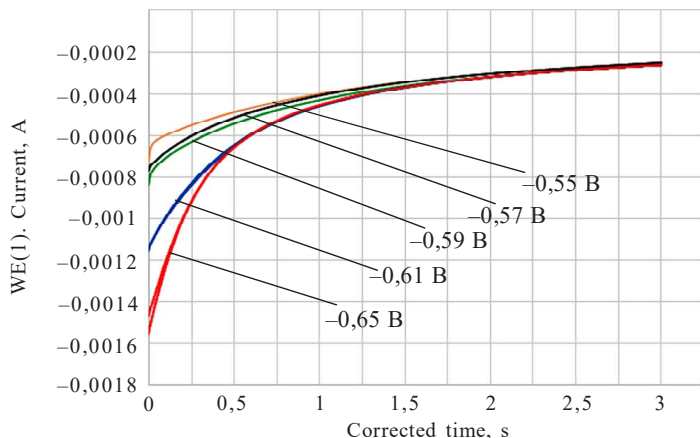


Рис. 3.6. Хроноамперограммы триазида, зарегистрированные на СУЭ ( $d = 5$  мм) в буферном растворе Бриттона – Робинсона при разных потенциалах его восстановления

Величина тока в ХА определяется скоростью, главным образом, диффузионного переноса веществ, участвующих в электродном процессе, и(или) кинетикой электрохимической реакции. Если электрохимическая реакция протекает настолько быстро, что на электродах устанавливается электрохимическое равновесие, то процессы обратимы, и лимитирующей стадией является диффузия. В этом случае зависимость плотности предельного тока ( $i_d$ ) от объемной концентрации электроактивного вещества  $C^0$  описывается уравнением Коттрелла (3.9):

$$i_d = n \cdot F \cdot A \cdot D_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi \cdot D_{\text{Ox}} \cdot t}}, \quad (3.9)$$

где  $A$  – электроактивная площадь поверхности электрода,  $\text{m}^2$ ;  $D$  – коэффициент диффузии электроактивного вещества;  $t$  – время, с.

Несмотря на то, что ХА имеет ограниченное аналитическое применение, она с успехом используется для определения коэффициентов диффузии, скоростей электрохимических реакций, параметров адсорбции и т. п. К тому же хроноамперометрические зако-



номерности лежат в основе ряда широко распространенных вольт-амперометрических методов (импульсных, квадратноволновых, со ступенчатой разверткой и т. д.), в которых используются скачкообразные изменения электродного потенциала.

## **Электрохимическая импедансная спектроскопия**

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) разработан для исследований электродной кинетики сложных электрохимических систем. Изменение электрохимической системы ведет к изменению равновесного состояния. Скорость, с которой она переходит в новое состояние, зависит от характеристических параметров (константы скорости реакции, коэффициентов диффузии, сопротивления переноса заряда, емкости двойного электрического слоя). ЭИС является мощным методом для исследования электрических свойств веществ и границ раздела фаз у поверхности электродов, учитывая их микроструктуру. Так, могут быть разделены и определены вклады в проводимость от зерна и межзеренной границы в поликристаллах, охарактеризованы особенности транспорта в композитах, изучено влияние примеси на электрофизические свойства в легированных материалах. Особенно важен данный метод для изучения переноса зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы, элементы микроструктуры. С помощью ЭИС можно исследовать поведение химических сенсоров, топливных элементов, процессы коррозии.

ЭИС – это метод, при котором импеданс электрохимической ячейки или электрода измеряется как функция от частоты. Так, если к электроду приложить переменное напряжение постоянной частоты  $U(t) = U_m \cdot \sin(\omega t)$ , то через него будет протекать ток  $I(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \vartheta)$ , где  $\vartheta$  – разность фаз между напряжением и током,  $U_m$  и  $I_m$  – амплитуды синусоидального напряжения и тока соответственно.

Тогда импеданс  $Z$  можно определить как

$$Z = U(t)/I(t) = |Z| e^{j\vartheta} = Z' + Z''$$

$$\text{или } Z = Z' - i \cdot Z'',$$

где  $i = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  и  $Z''$  – активная (действительная) и реактивная (мнимая) составляющие вектора импеданса  $Z$  соответственно. Они позволяют определять и анализировать как диэлектрические, так и электропроводящие характеристики материалов.

Определение указанных характеристик представляет собой трудную задачу, которая заключается в необходимости установления взаимосвязи между током проводимости и током смещения с физическими свойствами исследуемых материалов. Основным методом таких исследований служит построение модели электрической цепи, активные и реактивные элементы которой по своему смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам, происходящим при протекании переменного электрического тока в образце. Схема состоит из определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т. п.). Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реальной изучаемой ячейке.

Выбор той или иной электрической схемы определяется индивидуально в соответствии с характером поведения  $|Z|$ , угла сдвига фазы  $\vartheta$  между током и напряжением. Для обработки данных импеданса лучше всего использовать метод комплексной плоскости, на которой импеданс как любое комплексное число можно представить в виде зависимостей  $Z''$  от  $Z'$  (обычно называемых диаграммами Найквиста).

Более подробно теория метода ЭИС представлена в учебном пособии «Электрохимические методы анализа» и книге «Электроаналитические методы» под редакцией Ф. Шольца (см. список рекомендуемой литературы).

## Лабораторная работа 8

### Оценка некоторых кинетических характеристик обратимых и необратимых электрохимических реакций

**Цель работы:** оценить по известным критериям обратимость процесса гетерогенного переноса электрона на примере окисления гексацианоферрата калия и аскорбиновой кислоты на платиновом дисковом электроде и рассчитать число переносимых электронов, приходящихся на одну молекулу.

#### Сущность метода определения

Для установления обратимости или необратимости протекающих электрохимических процессов, а также для установления лимитирующей стадии реакции применяют ряд расчетных приемов. Данные для расчетов получают из зарегистрированных в различных условиях ЦВА (рис. 3.2, с. 115) и хроноамперограмм, а также из вспомогательных графиков, построенных с использованием зависимостей ряда параметров этих кривых от различных факторов.

Диагностические критерии обратимости/необратимости процесса, а также расчеты  $n$  (числа электронов, участвующих в электрохимической реакции),  $D$  (коэффициентов диффузии электроактивного вещества),  $k_s$  (гетерогенных констант скорости реакций) для обратимого или необратимого гетерогенного переноса электронов приведены в табл. 3.1 и 3.2 соответственно.

**Объекты анализа:** растворы гексацианоферрата (II) калия и аскорбиновой кислоты.

#### Задания:

1. Зарегистрировать на дисковом платиновом электроде циклические (анодно-катодные) вольтамперограммы растворов гексацианоферрата (II) калия и аскорбиновой кислоты при разных скоростях развертки потенциала в диапазоне 0,01–1,00 В/с.

2. Оценить характеристические параметры ЦВА и занести их в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.1

**Диагностические критерии и расчеты некоторых параметров  
для обратимых процессов**

№ п/п	Критерий	Зависимость/Расчет
1	Отношение величины анодного и катодного сигналов $I_{p,a}/I_{p,c} = 1,0$ ; оно не зависит от скорости сканирования $\nu$ для процесса неосложненного переноса заряда	Зависимость $I_{p,a}/I_{p,c}$ от скорости сканирования ( $\nu$ ) дает информацию о природе электродного процесса (рис. 3.7)
2	Разница между потенциалами пиков окисления/восстановления ( $\Delta E_p$ ) не зависит от скорости сканирования ( $\nu$ )	$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 2,218 \cdot R \cdot T / (n \cdot F) = 0,057/n$ , В при 298 К (25 °С)
3	Разность потенциала пика тока и потенциала полуволны ( $E_p - E_{p/2}$ ) не зависит от скорости сканирования ( $\nu$ )	$ E_p - E_{p/2}  = 2 \cdot  E_p - E_{1/2}  = 2,218 \cdot R \cdot T / (n \cdot F) \approx \ln(9R \cdot T / (n \cdot F))$
4	Величина тока пика $I_p$ пропорциональна $\nu^{1/2}$ (кроме случаев одновременного переноса нескольких электронов), что указывает на процесс, контролируемый диффузией	<p>Уравнение Рэндлса – Шевчика для тока пика обратимой ЦВА в виде функции скорости сканирования потенциала (3.10):</p> $I_p = -0,44n \cdot F \cdot A \cdot C_s \sqrt{\frac{n \cdot F \cdot \nu \cdot D}{R \cdot T}},$ <p>где <math>A</math> – площадь поверхности электрода, м<sup>2</sup>; <math>C_s</math> – концентрация вещества в растворе, моль/м<sup>3</sup>; <math>\nu</math> – скорость сканирования потенциала, В/с. Отрицательный знак соответствует процессу восстановления</p>
5	Число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, $n$	Для известного или установленного $D^*$ рассчитывается из значения тока пика по уравнению (3.10)

№ п/п	Критерий	Зависимость/Расчет
6	Коэффициенты диффузии ионов $D$ (потенциал для регистрации хроноамперограмм (зависимостей $I - t$ ) выбирают по ЦВА в области после точки максимума или минимума со смещением на 0,01 – 0,05 В)	Возможно рассчитать при условии диффузионной кинетики процесса по наклону прямой $I - \sqrt{t}$ (при линейной зависимости) из уравнения Коттрелла (3.11): $I = n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C_s \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2}$

\* Для системы  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6] : D_{Ox} = 7,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{Red} = 6,32 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .

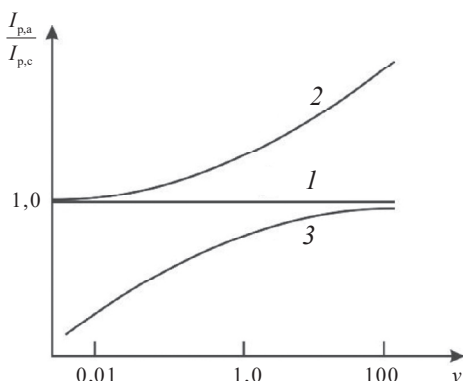


Рис. 3.7. Зависимость  $I_{p,a}/I_{p,c}$  от  $v$ :

1 – для обратимого неосложненного переноса электронов;  
 2 – медленной химической реакции, предшествующей обратимому переносу электронов; 3 – обратимого переноса электронов, за которым следует быстрая химическая стадия

**Диагностические критерии и расчеты  
для необратимых процессов**

№ п/п	Критерий	Зависимость/Расчет
1	Отношение величины анодного и катодного сигналов $I_{p,a}/I_{p,c}$	Для процесса восстановления $I_{p,a}/I_{p,c} < 1$ и для процесса окисления $I_{p,c}/I_{p,a} < 1$
2	Смещение потенциала пика $ \Delta E_p $ при изменении скорости сканирования $\nu$ в 10 раз	$\Delta E_p = \ln \frac{10R \cdot T}{2\alpha \cdot F} = \frac{30}{\alpha \cdot n} \text{ мВ для } 298 \text{ К}$
3	Увеличение разницы между потенциалами пиков окисления/восстановления $\Delta E_p$ при изменении скорости сканирования в 10 раз	Увеличение $\Delta E_p$ на $\ln(10R \cdot T/(\alpha \cdot F)) = 118 \text{ мВ для } 298 \text{ К}$
4	Величина изменения $E_p$ в случае отсутствия пика при обратном сканировании потенциала (для процессов с электрохимически необратимой кинетикой)	$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log \nu} = \ln \frac{10R \cdot T}{2\alpha \cdot F}$
5	Величина тока пика $I_p$ пропорциональна $\nu^{1/2}$	Уравнение Рэндлса – Шевчика для необратимого переноса электрона (3.12): $I_p = -0,496 \sqrt{\alpha \cdot n'} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C_s \sqrt{\frac{n \cdot F \cdot \nu \cdot D}{R \cdot T}},$ где $n'$ – число электронов, переносимых в лимитирующей стадии; $n$ – общее число переносимых электронов на диффундирующую к поверхности электрода молекулу

№ п/п	Критерий	Зависимость/Расчет
6	Коэффициент переноса заряда, $\alpha$	Рассчитывается из выражения: $ E_p - E_{p/2}  = (1,857 \cdot R \cdot T) / (\alpha \cdot n \cdot F) =$ $= 47,7 / (\alpha \cdot n)$ мВ для 298 К
7	Число электронов, $n$ , участвующих в электрохимическом процессе	Для известного или установленного $D^*$ рассчитывается из значения тока пика по уравнению (3.12)
8	Гетерогенная константа скорости реакции, $k_s$ , моль $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ м $^{-2}$	Находится из найденной экспериментально разности потенциалов пиков ( $\Delta E_p$ ), если $\alpha = 0,5$ и известен коэффициент диффузии $D^*$ , по уравнению (3.13)**
		если известен $E^{0'}$ (формальный потенциал), то находится с помощью выражения (3.14)***

\* Для  $C_6H_7O_6^-$ :  $D = 6,4 \cdot 10^{-10}$  м $^2$ /с.

\*\* Уравнение (3.13):  $\log_{10} \left( k_s \sqrt{\frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot v \cdot D}} \right) =$

$$= 0,294 \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \Delta E_p - 2,218 \right)^{-1} - 0,0803 - 0,108 \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \Delta E_p - 2,218 \right).$$

\*\*\* Формальный потенциал  $E^{0'} = \frac{1}{2} (E_{p,c} + E_{p,a})$ .

Уравнение (3.14):

$$I_p = 0,227 n \cdot F \cdot S \cdot C_{A \text{ об.}} \cdot k_s \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha \cdot n' \cdot F}{R \cdot T} (E_p - E_c^{0'}) \right].$$

3. Оценить обратимость процессов по критериям, приведенным в табл. 3.1 и 3.2.

4. Зарегистрировать хроноамперограммы для процессов окисления/восстановления аскорбиновой кислоты и гексацианоферрата калия.

5. Установить лимитирующие стадии процессов окисления/восстановления соединений.

6. Рассчитать по полученным данным  $n$ ,  $D$  и  $k_s$ .

### **Оборудование:**

- потенциостат/гальваностат « $\mu$ Autolab III» (производство Metrohm, Швейцария);

- весы лабораторные аналитические;
- электрод индикаторный дисковый платиновый (стеклоуглеродный) с рабочей поверхностью  $\approx 0,10 \text{ см}^2$  (производство Metrohm, Швейцария);

- вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода диаметром  $0,4 \text{ см}$ ;

- электрод сравнения – одноключевой хлоридсеребряный электрод типа ЭСр-10103/3,5 или двухключевой хлоридсеребряный электрод типа ЭСр-10101/3;

- электролизер – стеклянный стакан вместимостью  $25 \text{ см}^3$ ;
- дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
- пробирки мерные пластиковые с завинчивающейся крышкой вместимостью  $5 \text{ см}^3$ ;

- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;

- магнитная мешалка с ручным управлением;

- промывалка.

### **Реактивы:**

- калий железистосинеродистый ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) по ГОСТ 4207–75, ч. д. а. и его раствор концентрации  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ;

- калия нитрат по ГОСТ 4217–77, ч. д. а. и раствор  $\text{KNO}_3$  концентрации  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ;

- кислота аскорбиновая, ч. д. а. и ее раствор концентрации  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ;

- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.



Приготовление раствора нитрата калия концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 5,10 г KNO<sub>3</sub> и доводят раствор до метки деионизированной водой.

Приготовление гексацианоферрата (II) калия концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>: взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 0,0184 г K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Раствор хранят не более трех суток.

Приготовление аскорбиновой кислоты концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>: взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 0,0088 г C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Раствор хранят не более суток.

### Выполнение эксперимента

1. В лабораторном журнале готовят табл. 3.3 для записи результатов работы.

Т а б л и ц а 3.3

Экспериментальные данные, полученные методом ЦВА

Вещество	$v$ , В/с	$E_{p,a}$ , В	$E_{p,c}$ , В	$\Delta E_p \cdot 10^3$ , В	$E_{1/2}$ , В	$I_{p,a}$ , А	$I_{p,c}$ , А
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,01						
	0,02						
	0,05						
	0,10						
	0,20						
	0,50						
	1,00						
	2,00						
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,01						
	0,02						

О к о н ч а н и е   т а б л . 3.3

Вещество	$v$ , В/с	$E_{p,a}$ , В	$E_{p,c}$ , В	$\Delta E_p \cdot 10^3$ , В	$E_{1/2}$ , В	$I_{p,a}$ , А	$I_{p,c}$ , А
	0,03						
	0,05						
	0,10						
	0,20						
	0,50						
	1,00						

2. Включают компьютер и установку «μAutolab III». В главном меню открывают программу выполнения измерений «Nova». В опции «Program» выбирают режим регистрации «Cyclic voltammetry potentiostatic» и в открывшемся окне интерфейса устанавливают параметры регистрации циклических вольтамперограмм сначала – для первого опыта, а после его выполнения – для второго (табл. 3.4).

Т а б л и ц а   3.4

## Условия регистрации ЦВА

№ опыта	Вещество	Параметр	Значение
1	$K_4[Fe(CN)_6]$	Set potential	–0,5 В
		Wait time	1 с
		Start potential	–0,5 В
		Upper potential	0,8 В
		Lower potential	–0,5 В
		Scan rate	По табл. 3.3
2	$C_6H_8O_6$	Set potential	–0,6 В
		Wait time	1 с

№ опыта	Вещество	Параметр	Значение
		Start potential	–0,6 В
		Upper potential	1,2 В
		Lower potential	–0,6 В
		Scan rate	По табл. 3.3

3. Подготавливают поверхность индикаторного электрода к работе (**перед каждым измерением!**):

- протирают поверхность электрода фильтровальной бумагой;
- промывают деионизированной водой;
- сушат фильтровальной бумагой;
- при необходимости обрабатывают порошком оксида алюминия дисперсностью 0,2–0,3 мкм, после чего промывают деионизированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

4. Подключают электроды к клеммам прибора:

- WE – work electrode – рабочий электрод (красная клемма);
- RE – reference electrode – электрод сравнения (синяя клемма);
- CE – counter electrode – вспомогательный электрод (черная клемма);
- $\equiv$  – заземление (зеленая клемма). Важно, чтобы данная клемма не соприкасалась с металлическими частями прибора во избежание замыкания.

5. В отмытую деионизированной водой электрохимическую ячейку наливают мерной пипеткой 19 см<sup>3</sup> раствора нитрата калия концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> и 1 см<sup>3</sup> раствора исследуемого вещества концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Ячейку помещают на магнитную мешалку, в нее опускают якорек и включают перемешивание на 30 с. Затем перемешивание отключают, погружают электроды в ячейку и запускают выполнение измерений нажатием на значок «Start».

6. По зарегистрированным ЦВА заполняют табл. 3.3.

7. Для регистрации хроноамперограмм в окне программы «Nova» выбирают метод «Chronoamperometry ( $\Delta t > 1 \text{ ms}$ )» и в открывшемся окне интерфейса устанавливают следующие параметры (табл. 3.5):

Т а б л и ц а 3.5

**Задаваемые значения параметров  
для регистрации хроноамперограмм**

Параметр	Значение
Set potential	Потенциал в области за соответствующим пиком восстановления/окисления на ЦВА со смещением на 0,01–0,05 В
Wait time	0 с
Duration	10 с
Interval time	0,1 с

8. Открывают график с зарегистрированной хроноамперограммой в окне представления результатов, выбирают представление в табличном виде. Переносят значения в столбцы  $I$  и  $t$  таблицы в редактор «MS Excel». Отбросив ряд начальных значений кривой (порядка 10 точек), строят зависимость  $I - \sqrt{t}$ .

9. По виду зависимости оценивают лимитирующую стадию процесса, соответствующего зарегистрированной хроноамперограмме. В случае установления диффузионной кинетики (линейный вид зависимости) рассчитывают коэффициент диффузии, используя уравнение Коттрелла (3.11).

**Вывод:** дается характеристика процессов для каждого соединения (обратимость/необратимость, лимитирующая стадия), приводятся рассчитанные величины коэффициента диффузии, константы скорости, числа электронов.

Лабораторная работа 9

**Расчет кинетических параметров  
процесса электровосстановления нитрогруппы  
препарата «Триазавирин»<sup>®</sup>  
методом вращающегося дискового электрода**

**Цель работы:** рассчитать коэффициент диффузии и установить лимитирующую стадию процесса электровосстановления нитрогруппы препарата «Триазавирин»<sup>®</sup>.

**Сущность метода исследования**

Изучение кинетики электрохимических процессов можно осуществлять с использованием метода вращающегося дискового электрода. Метод ВДЭ является одним из основных методов экспериментальной электрохимии и имеет ряд достоинств: позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты и точно оценивать скорость переноса определяемого вещества к электроду. С использованием этого метода можно определить число электронов  $n$  электрохимического процесса. Это очень важно при установлении механизма электродных реакций, особенно с участием органических соединений. При определении  $n$  обычно сравнивают предельные диффузионные токи для исследуемого вещества и для другого вещества, близкого по строению, механизм электровосстановления которого известен. Некоторые различия в значениях коэффициента диффузии не играют роли, так как  $n$  имеет только целочисленные значения. Если же величина  $n$  известна, то уравнение Левича (3.1) может быть использовано для точного расчета коэффициента диффузии реагирующего вещества.

При помощи метода ВДЭ можно установить природу лимитирующей стадии электродного процесса. Так, если наиболее медленной стадией является стадия массопереноса, то ток прямо пропорционален  $\omega^{1/2}$  ( $\omega$  – скорость вращения диска, рад/с). Если же лимитирующая стадия не связана с подводом или отводом реагирующего вещества, то ток не зависит от скорости вращения. В ряде случаев при изменении  $\omega$  наблюдается переход от лимитирующей стадии

массопереноса к замедленной стадии разряда или к замедленной гетерогенной химической реакции. Измерение предельных токов диффузии на вращающемся дисковом электроде возможно с относительной ошибкой порядка  $\pm 0,25\%$ .

**Объект анализа:** стандартный образец состава субстанции «Триазавирин»®.

**Оборудование:**

- потенциостат/гальваностат « $\mu$ Autolab III» (производство Metrohm, Швейцария);
- весы лабораторные аналитические;
- рН-метр – милливольтметр «Эксперт-рН»;
- электрод индикаторный – ВД СУЭ ( $S = 0,1962 \text{ см}^2$ ) (производство Metrohm, Швейцария);
- приставка для вращения рабочего электрода Princeton Applied Research (Ametek) model 616A;
- вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода диаметром 0,4 см;
- электрод сравнения – одноключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3,5 или двухключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101/3;
- электролизер – стеклянный стакан вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- пипетка мерная градуированная по ГОСТ 29227–91 вместимостью 5 см<sup>3</sup>;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- промывалка.

**Реактивы:**

- калий железистосинеродистый ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) по ГОСТ 4207–75, ч. д. а.;
- стандартный образец (СО) состава субстанции «Триазавирин»® ( $M = 286 \text{ г/моль}$ );
- универсальный буфер Бриттона – Робинсона с  $\text{pH} = 1,8\text{--}2,1$ ;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002.

## Подготовка к анализу

Берут навески исследуемых веществ на аналитических весах с точностью до 3-го знака после запятой для приготовления растворов  $\text{CO}$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> объемом 5–20 см<sup>3</sup> в зависимости от вместимости электролизера.

Перед началом работы электрохимическую ячейку тщательно промывают деионизированной водой, заполняют раствором щелочи концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> и выстаивают 5–10 мин. После этого тщательно промывают ячейку деионизированной водой и сушат на фильтровальной бумаге при комнатной температуре. Данную процедуру необходимо проводить перед каждой сменой раствора вещества.

Электрод сравнения по мере вытекания заполняют новой порцией насыщенного раствора хлорида калия с помощью полиэтиленовой пипетки. Необходимо, чтобы уровень электролита в электроде сравнения всегда превышал уровень раствора в электролизере. При наличии воздушных пузырьков в камере электрода следует осторожно постучать по корпусу электрода, удерживая его в вертикальном положении, пока все пузырьки не выйдут из электролита. В рабочем состоянии заливное отверстие должно быть открыто, чтобы обеспечивался свободный проток электролита через жидкостный контакт. Закрывать заливное отверстие пробкой допускается только при хранении электрода.

Вспомогательный электрод тщательно промывают деионизированной водой и насухо вытирают фильтровальной бумагой.

Поверхность рабочего электрода механически чистят с использованием пасты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на тканевой подложке. Затем тщательно промывают азотной кислотой концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, деионизированной водой и полируют на фильтровальной бумаге. Чистка рабочего электрода проводится перед каждым новым измерением. Промывка остальных электродов производится перед каждой сменой раствора вещества, причем предварительно следует убедиться, что ячейка выключена и на электроды не подается напряжение.

Измеряют рН готового раствора Бриттона – Робинсона. Если его рН не соответствует 1,8–2,1, то его доводят до необходимого

значения добавлением гидроксида натрия (2 моль/дм<sup>3</sup>) или орто-фосфорной кислоты (конц.). Температура раствора в момент доведения до необходимого pH и в момент проведения исследований должна быть 25 °С.

Электроды погружают в исследуемый раствор и подключают к клеммам прибора, как это описано в лабораторной работе 8 (с. 133).

В электрохимическую ячейку мерной пипеткой помещают определенный объем раствора буфера Бриттона – Робинсона с pH = 1,8–2,1. Затем добавляют навеску исследуемого вещества для получения раствора концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 15 мин.

### Выполнение измерений

1. В главном меню компьютера открывают программу выполнения измерений «Nova». В опции «Program» выбирают режим регистрации «Linear sweep voltammetry potentiostatic» и в открывшемся окне интерфейса устанавливают параметры регистрации вольтамперограмм, указанные в табл. 3.6.

Т а б л и ц а 3.6

#### Задаваемые значения параметров для регистрации ВА

Параметр	СО препарата «Триазавирин»®	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
Начальный потенциал, В	0,0	0,6
Конечный потенциал, В	–1,0	–0,6
Скорость развертки потенциала, В/с	0,1	

2. Скорость вращения диска настраивают вручную на установке Princeton Applied Research (Ametek) model 616A в интервале 600–1000 об/мин с шагом 100 об/мин.

Примеры полученных вольтамперограмм, зарегистрированных на ВДЭ, представлены на рис. 3.8.



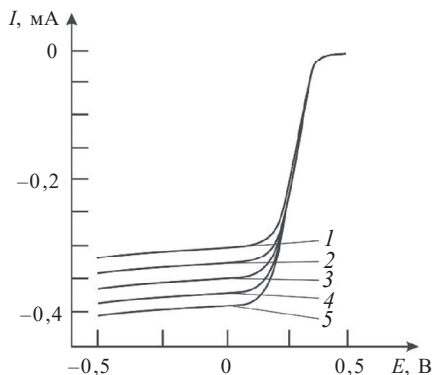


Рис. 3.8. Линейные вольтамперограммы, зарегистрированные на ВД СУЭ для  $K_4[Fe(CN)_6]$  концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> в буферном растворе Бриттона – Робинсона при pH = 2 со скоростью развертки потенциала 0,05 В/с и скоростями вращения диска:  
1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900; 5 – 1000 об/мин

3. Пользуясь уравнением Левича (3.1) (с. 118), рассчитывают коэффициенты диффузии  $D$  для исследуемых веществ при каждой скорости вращения диска, учитывая, что количество электронов для  $K_4[Fe(CN)_6]$   $n = 1$ , для СО препарата «Триазавирин»®  $n = 4$ . Полученные результаты вносят в табл. 3.7.

Т а б л и ц а 3.7

**Зависимость коэффициентов диффузии  
от скорости вращения ВДЭ**

$\omega$ , об/мин	$D$ ( $K_4[Fe(CN)_6]$ )	$D$ (СО «Триазавирин»®)
600		
700		
800		
900		
1000		
Среднее значение		

4. Строят зависимость  $I_d - 1/\sqrt{\omega}$  для модельной и исследуемой систем. Определяют тип лимитирующей стадии для каждого вещества.

**Вывод:** определяют лимитирующую стадию электродного процесса для каждого вещества, сравнивают рассчитанный коэффициент диффузии для  $K_4[Fe(CN)_6]$  с табличным значением.

## Лабораторная работа 10

### Изучение электрохимических характеристик модифицированных сажей толсто пленочных углеродсодержащих электродов

**Цель работы:** изучение влияния массы углеродного наноматериала (на примере сажи) в области рабочей поверхности толсто пленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ) на их характеристики методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

#### **Сущность методов исследования**

В настоящее время для определения тяжелых металлов, биологически активных соединений, фармацевтических препаратов и других веществ активно применяют индикаторные электроды: графитовые, ТУЭ, стеклоуглеродные, модифицированные суспензией углеродных наноматериалов (УН), в основном нанотрубок, саж, графена.

УН обладают уникальными электронными, химическими и механическими свойствами, большой удельной поверхностью, хорошей проводимостью и высокой адсорбционной способностью. В зависимости от поставленных авторами задач, суспензии просто наносят на поверхность электрода или же используют для последующего формирования мелкодисперсного металла-модификатора.

Влияние УН на электрохимические характеристики модифицированных электродов оценивают методами ЦВА и ЭИС с использованием, как правило, квазиобратимой гетерогенной одноэлектронной окислительно-восстановительной системы  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ .

Установлено, что нанесение на поверхность ТУЭ углеродных наноматериалов приводит к росту электроактивной площади поверхности и уменьшению сопротивления переносу электронов вследствие высокой проводимости УН, увеличению в связи с этим скорости переноса электронов и способности к окислительно-восстановительным процессам пары  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

**Объект анализа:** ТУЭ, модифицированные суспензией сажи.

**Оборудование:**

- потенциостат/гальваностат « $\mu\text{Autolab III}$ » (производство Metrohm, Швейцария);
- ультразвуковой гомогенизатор «Ultrasonic processor 500 W» (Sigma-Aldrich);
- весы лабораторные аналитические;
- электрод индикаторный – ТУЭ (производство ООО НПП «Эко-БиоТест», Екатеринбург) с рабочей поверхностью  $\approx 0,10 \text{ см}^2$ ;
- вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода диаметром 0,4 см;
- электрод сравнения – одноключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3,5 или двухключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101/3;
- электролизер – стеклянный стакан вместимостью 25  $\text{см}^3$ ;
- дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
- пробирки мерные пластиковые с завинчивающейся крышкой вместимостью 5, 15 и 50  $\text{см}^3$ ;
- цилиндры, мерные колбы по ГОСТ 1770–74;
- пипетка мерная градуированная по ГОСТ 29227–91 вместимостью 5  $\text{см}^3$ ;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- промывалка.

**Реактивы:**

- калий железистосинеродистый ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) по ГОСТ 4207–75, ч. д. а. и его раствор концентрации 0,1 моль/ $\text{дм}^3$ ;
- калий железистосинеродистый ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) по ГОСТ 4206–75, ч. д. а. и его раствор концентрации 0,1 моль/ $\text{дм}^3$ ;

- калия нитрат по ГОСТ 4217–77, ч. д. а. и раствор  $\text{KNO}_3$  концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>;
- вода деионизированная по ГОСТ 27384–2002;
- этанол медицинский 95 % по ГОСТ Р 51723–2001;
- сажа СВ N220 (производство Cabot Corporation, Италия).

### **Приготовление рабочих растворов**

Приготовление раствора нитрата калия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (**р.р.-1**): взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 50 см<sup>3</sup> 0,5050 г  $\text{KNO}_3$ , доводят раствор до метки 50 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

Приготовление раствора гексацианоферрата (II) калия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (**р.р.-2**): взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 0,1840 г  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Раствор хранят не более 3 суток.

Приготовление раствора гексацианоферрата (III) калия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (**р.р.-3**): взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 0,1645 г  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Раствор хранят не более 3 суток.

Приготовление 50 %-го водного раствора этанола (**р.р.-4**) (для последующего приготовления суспензии сажи): в мерную пробирку вместимостью 15 см<sup>3</sup> приливают 7,5 см<sup>3</sup> этанола и доводят раствор до метки 15 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

### **Выполнение эксперимента**

#### **1. Приготовление суспензий сажи СВ N220**

• Для приготовления исходной суспензии СВ N220 концентрации 1 мг/см<sup>3</sup> в пластиковую пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> помещают 2 мг сажи СВ N220, приливают мерной пипеткой 2,0 см<sup>3</sup> раствора р.р.-4 и диспергируют смесь в УЗ-ванне в течение 10 мин. при мощности 60 Гц.

• Для приготовления суспензии сажи концентрации 0,25 мг/см<sup>3</sup> в пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> исходной суспензии СВ N220 концентрации 1 мг/см<sup>3</sup> сразу после диспергирования.

ния, приливают 1,5 см<sup>3</sup> раствора р.р.-4 и диспергируют в УЗ-ванне в течение 10 мин. при мощности 60 Гц.

- Для приготовления суспензии сажи концентрации 0,0625 мг/см<sup>3</sup> в пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> суспензии СВ N220 концентрации 0,25 мг/см<sup>3</sup> сразу после диспергирования, приливают 1,5 см<sup>3</sup> раствора р.р.-4 и диспергируют в УЗ-ванне в течение 10 мин. при мощности 60 Гц.

## ***2. Модифицирование поверхности ТУЭ сажей «капельным» методом***

2.1. На рабочие зоны электродов (рис. 2.7, б, с. 64) наносят по 0,01 см<sup>3</sup> растворов приготовленных суспензий и сушат на воздухе до полного высыхания модификатора. Получают ТУЭ/СВ с массой сажи на рабочей поверхности электрода соответственно 10, 2,5 и 0,625 мкг;

2.2. В качестве контрольного используют ТУЭ, на поверхность которого наносят 0,001 см<sup>3</sup> раствора р.р.-4 (ТУЭ/К).

## ***3. Исследования ТУЭ/СВ методом ЦВА***

3.1. Включают компьютер и анализатор «μAutolab III» путем нажатия кнопки «Power» на корпусе прибора. Подключают к клеммам анализатора электроды: индикаторный ТУЭ/К – к клемме WE, вспомогательный электрод – к клемме SE и электрод сравнения – к клемме RE.

3.2. В главном меню открывают программу выполнения измерений «Nova». В опции «Program» выбирают режим регистрации «Cyclic voltammetry potentiostatic» и в открывшемся окне интерфейса задают параметры регистрации циклических вольтамперограмм: развертка потенциала от –1,0 до –1,4 В со скоростью сканирования 0,05 В/с.

3.3. В предварительно отмытый электролизер опускают якорек для перемешивания, приливают из мерной пробирки 10 см<sup>3</sup> раствора KNO<sub>3</sub> концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. С помощью дозатора добавляют по 0,5 см<sup>3</sup> растворов гексацианоферрата калия (II и III) концентраций 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Электролизер помещают на магнитную мешалку и перемешивают раствор в течение 60 с. Выключают перемешивание и опускают в раствор электроды (индикаторный, сравнения, вспомогательный).

3.4. В окне программы «Представление результатов» (Analysis View) проводят измерение высоты и потенциала максимума тока для анодного и катодного пиков зарегистрированной вольтамперограммы (рис. 3.9). Для каждого индикаторного электрода значения параметров катодных и анодных пиков, зарегистрированных на ЦВА в растворе, содержащем  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> гексацианоферрата (II) калия, записывают в табл. 3.8.

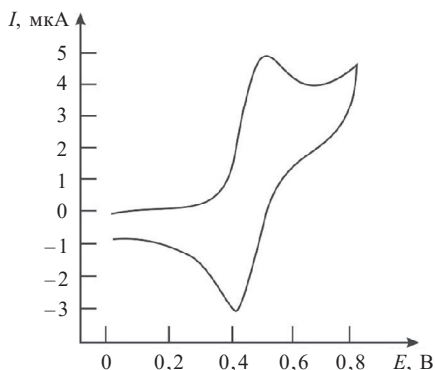


Рис. 3.9. Пример циклической вольтамперограммы

Т а б л и ц а 3.8

Значения параметров пиков для ТУЭ/СВ и ТУЭ/К

Тип электрода	Анодный пик		Катодный пик		Разница потенциалов пиков
	$E_a$ , В	$I_a$ , мкА	$E_c$ , В	$I_c$ , мкА	$\Delta E_p$ , В
ТУЭ/СВ – 10 мкг					
ТУЭ/СВ – 2,5 мкг					
ТУЭ/СВ – 0,62 мкг					
ТУЭ/К					

3.5. Рассчитывают электроактивные площади поверхности исследуемых индикаторных электродов с использованием уравнения Рендлса – Шевчика:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C,$$

где  $I_p$  – ток пика, А;  $A$  – электроактивная площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии молекул  $K_4[Fe(CN)_6]$  в растворе ( $6,057 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с);  $\nu$  – скорость развертки потенциала, В/с;  $C$  – концентрация окислительно-восстановительной системы в фоновом электролите, моль/см<sup>3</sup>;  $n = 1$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

3.6. Рассчитывают фактор шероховатости (отношение электроактивной площади к геометрической) для каждого индикаторного электрода. Понятия *электроактивной* и *геометрической площади* поверхности существенно отличаются. При рассмотрении площади поверхности твердых электродов следует принимать во внимание топографию поверхности (макро- и микрошероховатости), гомогенность/гетерогенность поверхности, дисперсность модификатора. Для количественной оценки указанных параметров используют фактор шероховатости.

Вносят в табл. 3.9 рассчитанные значения электроактивной площади ( $A$ ) и фактора шероховатости ( $f$ ) для всех электродов, который рассчитывают делением электроактивной площади на геометрическую, т. е.  $f = \frac{A}{S}$ .

3.7. На основании данных табл. 3.1 и 3.2 (с. 126–129):

- для каждого электрода экспериментально выбирают потенциал ( $E$ , В), позволяющий корректно провести последующие измерения методом ЭИС.
- оценивают влияние массы сажи на поверхности ТУЭ на электроактивную площадь поверхности электрода  $A$ , фактор шероховатости и обратимость процесса (по критериям для обратимого редокс-процесса): отношение токов пиков  $I_{p,a}/I_{p,c}$  и разницы потенциалов пиков токов окисления/восстановления  $\Delta E_p$ .

**Электроактивная площадь и фактор шероховатости  
для всех электродов (геометрическая площадь  $TUЭS = 0,1 \text{ см}^2$ )**

Тип электрода	$A, \text{ см}^2$	Фактор шероховатости
TУЭ/СВ – 10 мкг		
TУЭ/СВ – 2,5 мкг		
TУЭ/СВ – 0,62 мкг		
TУЭ/К		

### 3.8. Исследование TУЭ/СВ методом ЭИС.

Измерения сопротивления электролита ( $R_s$ ), сопротивления переноса электронов на поверхности индикаторного электрода ( $R_{ct}$ ) и емкости двойного электрического слоя ( $C_{дэс}$ ) проводят с использованием метода ЭИС, основанном на регистрации импедансных спектров в виде диаграмм Найквиста – зависимостей импеданса электрохимической ячейки или электрода от частоты:

– подготавливают электрохимическую ячейку к измерениям по п. 3.3 (с. 143) и проводят измерения при заданных потенциалах, предварительно выбранных для каждого электрода по данным ЦВА, при амплитуде напряжения 10 мВ и диапазоне частот  $0,1\text{--}10^6$  Гц. Для этого необходимо в открытой левой панели программы в опции «Procedures» выбрать режим регистрации «FRA impedance potentiostatic» и в открывшемся окне «Parameters» в строке «Set potential» установить выбранный потенциал.

Запуск регистрации импеданса с заданными параметрами осуществляется кнопкой «Start», расположенной в левом нижнем углу рабочего окна программы;

– регистрируют импедансные спектры, которые содержат в основном два визуально воспринимаемых участка. Первый участок – полукруг, регистрируемый при высоких частотах, который характеризует процесс переноса заряда на поверхности электрода и определяет сопротивление переноса заряда и емкость двойного электри-



ческого слоя. Второй участок регистрируется при более низких частотах, это – прямая линия, описываемая линейной зависимостью. Данный участок соответствует диффузионному процессу в электролите. На рис. 3.10 в качестве примера представлен экспериментальный импедансный спектр (ИС) в виде диаграммы Найквиста для ТУЭ, модифицированных разным количеством углеродных нанотрубок;

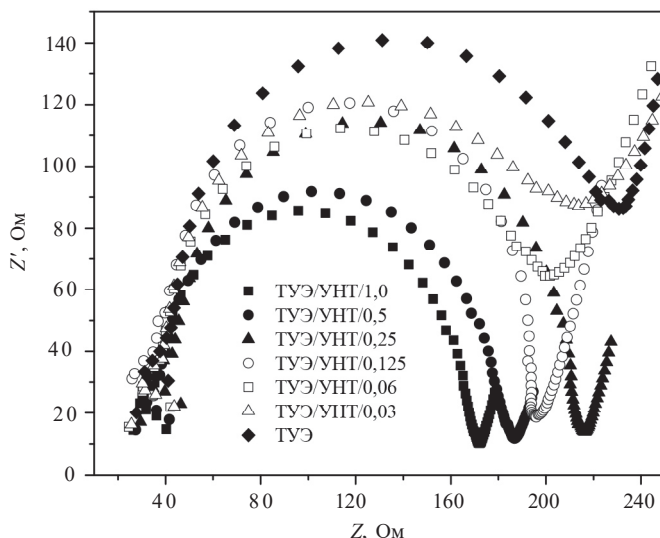


Рис. 3.10. Примеры импедансных спектров в виде диаграмм Найквиста, зарегистрированных в частотном диапазоне  $10^2$ – $10^6$  Гц при амплитуде напряжения 10 мВ в растворе, содержащем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub> и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>

– описывают полученные экспериментальные импедансные спектры в программной среде Nova 1.11 с помощью оптимально подобранной эквивалентной электрической схемы;

– в окне программы «Представление результатов» (Analysis View) проводят измерение сопротивления электролита ( $R_s$ ), сопротивления переноса заряда на поверхности индикаторного электрода ( $R_a$ ) и емкости двойного слоя ( $C_{дс}$ ) для всех приготовленных электродов. Полученные результаты заносят в табл. 3.10.

**Электрические параметры для ТУЭ/СВ и ТУЭ/К**

Тип электрода	$R_s$ , Ом	$R_{et}$ , Ом	$C_{эдс}$ , мкФ
ТУЭ/СВ – 10 мкг			
ТУЭ/СВ – 2,5 мкг			
ТУЭ/СВ – 0,625 мкг			
ТУЭ/К			

На основании данных табл. 3.10 оценивают влияние массы сажи на поверхности ТУЭ на изученные параметры.

**Вывод:** коротко излагают влияние массы сажи на поверхности ТУЭ на их электрохимические характеристики.

**Лабораторная работа 11**

**Изучение каталитических характеристик  
хлорида кобальта (II) в ацетонитриле  
при электрохимическом окислении холестерина  
на дисковом платиновом электроде**

**Цель работы:** расчет каталитической константы, каталитической эффективности и константы Михаэлиса электрокаталитической реакции окисления холестерина.

**Сущность метода исследования**

В классической вольтамперометрии рассматриваются случаи электродных процессов, в которых или субстрат, или продукт электродного процесса остаются в равновесии с другим веществом, не реагирующим с электродом в изучаемой области потенциалов. В случае электродной реакции с предшествующей электродной реакцией кинетический ток всегда меньше предельного тока, рассчитанного на основе уравнений диффузии. Химическая реакция,

которой подвергается продукт электродной реакции, не оказывает существенного влияния на величину тока.

В данной работе будут изучаться каталитические процессы, которые существенным образом отличаются от рассмотренных ранее. Ток, который протекает в результате каталитических процессов, всегда превышает значение предельного тока процесса, не осложненного химическими реакциями.

Принимая, что электродная реакция является анодным окислением, можно представить процесс электрокаталитического окисления в виде схем:

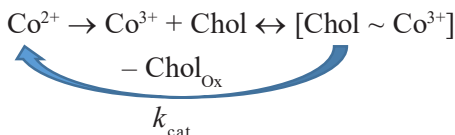


где  $k_1$  – константа скорости восстановления, а  $k_2$  – константа скорости окисления. В этой реакции участвует вещество X. Будем считать, что оно не реагирует с электродом и его концентрация в растворе настолько высока, что она практически не меняется в результате протекания электродного процесса.

Примером каталитического процесса может служить электроокисление ионов кобальта (II) в присутствии холестерина в среде ацетонитрила (АН). В отсутствие холестерина ионы  $\text{Co}^{2+}$  окисляются при потенциале 1,3 В относительно системы ферроцена  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . При введении холестерина в исследуемый раствор регистрируемые токи увеличиваются, так как часть образовавшихся в процессе окисления ионов  $\text{Co}^{3+}$  восстанавливается обратно до  $\text{Co}^{2+}$  за счет реакции с холестерином. В этом случае ионы  $\text{Co}^{2+}$  выступают в качестве электрохимического катализатора (электрокатализатора) окисления холестерина, поскольку без него холестерин электрохимически не окисляется в АН.

С некоторым приближением такие каталитические электродные процессы можно описать, воспользовавшись уравнением ферментативной кинетики, которое вывели для каталитических ферментативных процессов Михаэлис и Ментен и которое отражает зависимость скорости каталитической реакции от концентрации субстрата (холестерина).

В целом этот процесс можно описать схемой



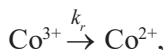
Ион  $\text{Co}^{2+}$  на электроде электрохимически окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ . Образовавшийся ион  $\text{Co}^{3+}$  сразу вступает в реакцию с молекулой холестерина, образуя активированный комплекс  $[\text{Chol} \sim \text{Co}^{3+}]$ , который может распасться либо обратно на ион  $\text{Co}^{3+}$  и молекулу холестерина, либо на  $\text{Co}^{2+}$  и окисленную молекулу холестерина  $\text{Chol}_{\text{Ox}}$ . В модели Михаэлиса – Ментен уравнение зависимости скорости этой реакции от концентрации холестерина будет выглядеть следующим образом:

$$-\frac{dC_{\text{Chol}}}{dt} = \frac{k_{\text{cat}} \cdot C_{\text{cat}} \cdot C_{\text{Chol}}}{K_m + C_{\text{Chol}}}, \quad (3.15)$$

где  $-dC_{\text{Chol}}/dt$  – скорость химической реакции окисления холестерина, определяемая как скорость убыли холестерина в процессе реакции, моль/(дм<sup>3</sup> · с);  $C_{\text{Chol}}$  – концентрация холестерина, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{cat}}$  – концентрация электрокатализатора (катиона  $\text{Co}^{3+}$ ), образующегося в результате электрохимического окисления  $\text{CoCl}_2$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $K_m$  – константа Михаэлиса – Ментен, численно равная концентрации холестерина, при которой скорость каталитической реакции составляет половину от максимальной, моль/дм<sup>3</sup>. При этом чем меньше  $K_m$ , тем больше сродство катализатора и субстрата. Каталитическая константа  $k_{\text{cat}}$  (с<sup>-1</sup>) отражает эффективность превращения субстрата в каталитической реакции,  $k_{\text{cat}}$  – число реакций с частицей катализатора в единицу времени.

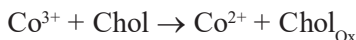
При электрокаталитическом окислении холестерина его концентрация в объеме раствора не меняется, она незначительно меняется в приэлектродном реакционном слое, но быстро выравнивается за счет диффузии (конвективной, если применяется вращающийся диск, и естественной).

В условиях постоянства концентрации субстрата реакцию восстановления  $\text{Co}^{3+}$  за счет окисления холестерина можно представить как квазимономолекулярную:



где  $k_r = -\frac{dC_{\text{Co}^{3+}}}{dt}$  – константа скорости превращения  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ .

Учитывая, что реакция



идет стехиометрически,  $k_r = -\frac{dC_{\text{Chol}}}{dt}$ . Таким образом видно, что  $k_r$  эквивалентна константе специфичности  $k_{\text{cat}}/K_m$ ,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  – число молей субстрата, превращенного в продукт за единицу времени.

Значение  $k_r$  рассчитывают с применением метода вращающегося дискового электрода. Зависимость отношения каталитического тока к предельному току от скорости вращения ВДЭ и концентрации субстрата (холестерина) описывается уравнением

$$\frac{I_k}{I_g} = B \cdot k_r^{1/2} \cdot C_{\text{Chol}}^{1/2} \cdot \omega^{-1/2}, \quad (3.16)$$

где  $B = 1,61 \cdot D^{-1/6} \cdot \nu^{1/6}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора (для АН  $\nu = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  при 298,15 К);  $\omega$  – угловая скорость вращения дискового электрода,  $\text{рад}/\text{с}$ ;  $I_g$  – ток окисления катализатора без холестерина,  $\text{мкА}$  (рис. 3.11);  $I_k$  – каталитический ток, возникающий за счет каталитической реакции (реакция на с. 150), т. е. прирост тока окисления катализатора  $\text{Co}^{2+}$  в тех же условиях *в присутствии холестерина* в рабочем растворе по сравнению с током  $I_g$  (рис. 3.11, кривая 2):

$$I_k = I_g(+\text{Chol}) - I_g.$$

Величина  $I_g$  берется как значение пика тока окисления *собственно* катализатора, как показано на рис. 3.11 (кривая 1).

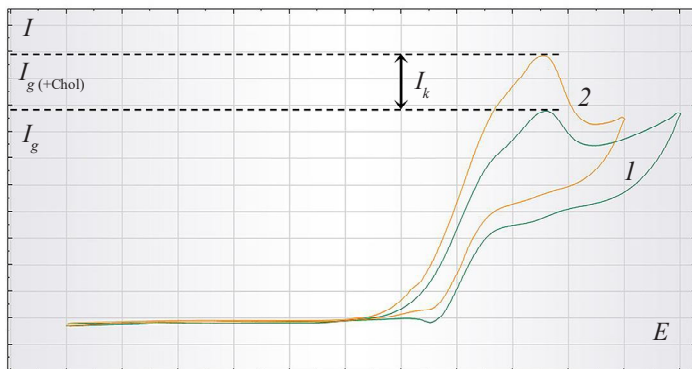
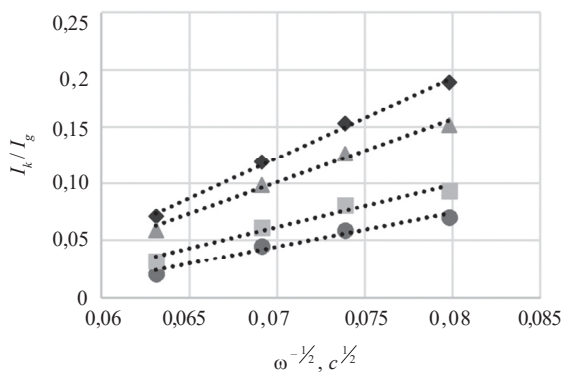


Рис. 3.11. Вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-ВДЭ в ацетонитриле, содержащем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub> и 25 · 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> CoCl<sub>2</sub> (кривая 1), и после добавления 0,5 · 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> холестерина (кривая 2). Скорость сканирования 0,1 В/с, скорость вращения диска 100 об/мин

На рис. 3.12, а представлены зависимости  $\frac{I_k}{I_g} - \omega^{-1/2}$  для концентраций холестерина 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 · 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, тангенс угла которых позволяет рассчитать величину  $B \cdot k_r^{1/2} \cdot C_{\text{Chol}}^{1/2}$ , зависящую линейно от  $C_{\text{Chol}}^{1/2}$ . Из этой зависимости (рис. 3.12, б) можно рассчитать каталитическую эффективность  $k_r$ .

Для расчета  $K_m$  понадобится построить зависимость  $I_k$  от концентрации холестерина в растворе. На рис. 3.13 точками обозначена экспериментально полученная зависимость прироста тока окисления катализатора  $I_k$  от концентрации холестерина в рабочем растворе (0,1 моль/дм<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub> в АН + 25 · 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> хлорида кобальта (II)) в диапазоне концентраций холестерина от 0 до 2000 · 10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup> с линейным участком 0–200 · 10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, подходящим для использования в аналитических целях.



- 0,1 mM of cholesterol
- 0,2 mM of cholesterol
- ◆ 0,5 mM of cholesterol
- ▲ 1,0 mM of cholesterol

a

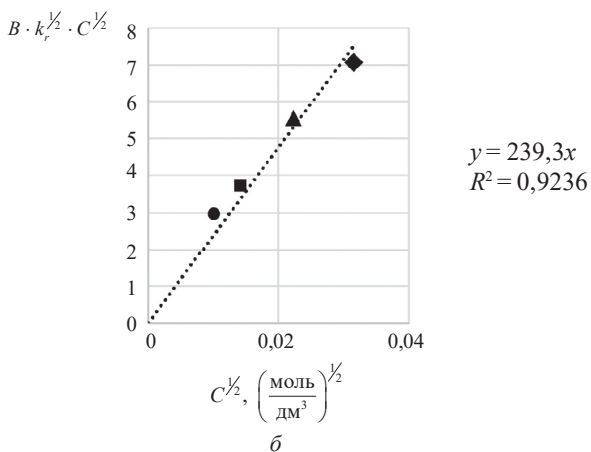


Рис. 3.12. Зависимость  $\frac{I_k}{I_g}$  от  $\omega^{-1/2}$  для разных концентраций

холестерина (a); зависимость  $B \cdot k_r^{1/2} \cdot C_{\text{Chol}}^{1/2}$  от  $C_{\text{Chol}}^{1/2}$

для тех же концентраций холестерина (б)

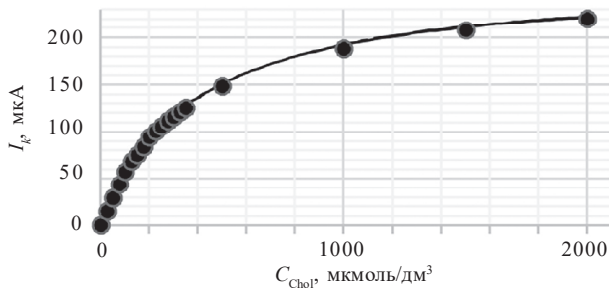


Рис. 3.13. Зависимость тока окисления холестерина от его концентрации (точки) и модельная кривая, полученная подстановкой данных в уравнение Михаэлиса – Ментен (сплошная линия)

Замена скорости ферментативной реакции значением тока окисления катализатора  $I_g$  (скорость исследуемой электрокаталитической реакции ему пропорциональна) позволяет уравнение (3.15) представить в следующем виде:

$$I_k = \frac{n \cdot F \cdot k \cdot C_{\text{cat}} \cdot C_{\text{Chol}}}{K_m + C_{\text{Chol}}} = \frac{I_{\text{max}} \cdot C_{\text{Chol}}}{K_m + C_{\text{Chol}}}, \quad (3.17)$$

где  $I_{\text{max}}$  – максимальный ток, т. е. то значение  $I_k$ , к которому стремится кривая на рис. 3.13, мкА. Фактически, чем больше  $I_{\text{max}}$ , тем выше аналитический сигнал от холестерина.

Для определения параметра  $K_m$  уравнение (3.17) может быть переписано в уравнение Лайнуивера – Бурка:

$$I_k^{-1} = I_{\text{max}}^{-1} + K_m \cdot I_{\text{max}}^{-1} \cdot C_{\text{Chol}}^{-1}. \quad (3.18)$$

На рис. 3.14 представлена зависимость  $I_k^{-1} \cdot \nu \cdot s - C_{\text{Chol}}^{-1}$ , полученная после перестройки зависимости  $I_k \cdot \nu \cdot s - C_{\text{Chol}}$  (рис. 3.13, точки). Из уравнения полученной прямой рассчитывают значения  $K_m$  и  $I_{\text{max}}$ .

**Объект анализа:** раствор хлорида кобальта (II) и холестерина в ацетонитриле.



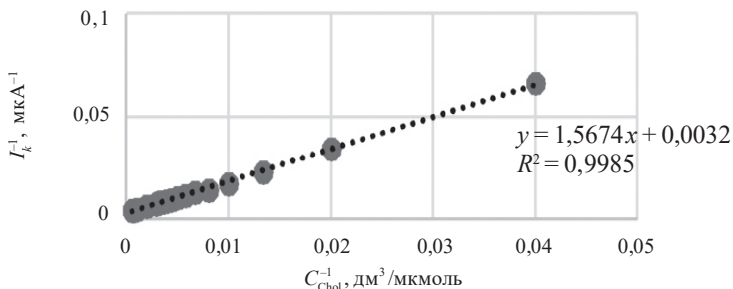


Рис. 3.14. График Лайнуивера – Бурка для амперометрического определения холестерина с использованием хлорида кобальта (II) в качестве электрокатализатора

### Оборудование:

- потенциостат/гальваностат « $\mu$ Autolab III» (производство Metrohm, Швейцария);
- весы лабораторные аналитические;
- рабочий электрод – вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) Ametek PAR Model 616A с платиновым наконечником Pine AFT3T050PT ( $S_{\text{геом}} = 0,196 \text{ см}^2$ ) в стационарном режиме и режиме вращения с контролируемой скоростью;
- вспомогательный электрод – стержень из стеклоуглерода диаметром 0,4 см;
- электрод сравнения – двухключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101/3 (внутренняя камера заполнена 3 моль/дм<sup>3</sup> водным раствором хлорида калия, внешняя камера – 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором перхлората лития в ацетонитриле);
- электролизер – стеклянный стакан вместимостью 25 см<sup>3</sup> (открытая ячейка);
- дозаторы типа ПЛ-01-200, ПЛ-01-100;
- пробирки мерные пластиковые с завинчивающейся крышкой вместимостью 1 и 5 см<sup>3</sup>;
- магнитная мешалка с ручным управлением;
- якорек для перемешивания;
- промывалка.

## Реактивы:

- ацетонитрил по ТУ 2636-092-44493179-04;
- кобальт хлористый 6-водный ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по ГОСТ 4525-77, ч. д. а) и его раствор концентрации 25 ммоль/дм<sup>3</sup> в ацетонитриле;
- холестерин (95 %, Sigma-Aldrich, США) и его раствор концентрации 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup> в ацетонитриле;
- перхлорат лития ( $\text{LiClO}_4$ , 99 %, Acros Organics, США).

Приготовление раствора перхлората лития концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и хлорида кобальта (II) концентрации 25 ммоль/дм<sup>3</sup>: в электрохимическую ячейку вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 0,1064 г перхлората лития и 0,0595 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , добавляют 10 см<sup>3</sup> ацетонитрила и перемешивают до полного растворения солей с помощью рабочего вращающегося дискового электрода.

Приготовление раствора холестерина концентрации 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup>: взвешивают и переносят количественно в мерную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> 4,6 мг холестерина, доводят раствор до метки 5 см<sup>3</sup> ацетонитрилом.

## Выполнение эксперимента

### 1. Расчет каталитической константы $k_r$

Работа выполняется с использованием вращающегося дискового платинового электрода в режиме вращения и без вращения методом линейного сканирования потенциала. Управление потенциостатом осуществляется посредством программы «Nova 1.11».

После установки ячейки с раствором хлорида кобальта (II) и перхлората лития на магнитную мешалку и подключения всех электродов в меню выбирают и запускают программу «Linear sweep voltammetry», в которой устанавливают параметры: скорость сканирования 0,1 В/с, начальный потенциал 0 В, конечный потенциал 2 В.

Первый раз программу запускают без перемешивания раствора. На полученной вольтамперограмме фиксируют значение пика тока окисления катализатора  $I_g$ . Затем устанавливают скорость вращения ВДЭ 100 об/мин и запускают программу снова. Необходимо зарегистрировать вольтамперограммы при скоростях вращения ВДЭ в 100, 500, 1000 и 2000 об/мин. Далее в рабочий раствор добавляют холестерин (его концентрация в рабочем растворе 50 мкмоль/дм<sup>3</sup>)

и регистрируют вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала при тех же скоростях вращения ВДЭ. Процедуру повторяют для концентраций холестерина в рабочих растворах 100, 200, 500, 1000 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Результаты измерений заносят в табл. 3.11.

Т а б л и ц а 3.11

**Ток окисления катализатора ( $I_k/I_g$ ) при разных концентрациях холестерина и скоростях вращения ВДЭ**

$C_{\text{Chol}}$ , мкмоль/дм <sup>3</sup>	$\omega$ , об/мин				
	0	100	500	1000	2000
0					
50					
100					
200					
500					
1000					

Каталитический ток  $I_k$  рассчитывают отдельно для каждой концентрации холестерина и при определенной скорости вращения диска  $\omega$  по уравнению (3.17).

После этого производится расчет  $C^{1/2}$  и  $\omega^{-1/2}$ .

По полученным данным строят зависимость  $\frac{I_k}{I_g} - \omega^{-1/2}$ , по тангенсу угла наклона находят значения  $B \cdot k_r^{1/2} \cdot C_{\text{Chol}}^{1/2}$  для каждого значения концентрации холестерина. По ним строят зависимость  $B \cdot k_r^{1/2} \cdot C_{\text{Chol}}^{1/2} - C_{\text{Chol}}^{1/2}$ , по тангенсу угла наклона которой определяют  $k_r$ .

## **2. Расчет константы Михаэлиса $K_m$ и максимального регистрируемого тока $I_{\text{max}}$**

Результаты измерения зависимости пика тока окисления катализатора от концентрации холестерина в режиме *без вращения*

электрода в рабочем растворе переносят в табл. 3.12 и заполняют остальные колонки.

Т а б л и ц а 3.12

**Результаты измерения тока окисления  
в режиме без вращения ВДЭ**

$C_{\text{Chol}},$ мкмоль/дм <sup>3</sup>	$I_g,$ мкА	$I_k,$ мкА	$C_{\text{Chol}}^{-1},$ дм <sup>3</sup> /мкмоль	$I_k^{-1},$ мкА <sup>-1</sup>
0				
50				
100				
200				
500				
1000				

Затем строят зависимость  $I_k^{-1} - C_{\text{Chol}}^{-1}$  (рис. 3.14). По тангенсу угла наклона по уравнению (3.18) рассчитывают  $K_m$  и  $I_{\text{max}}$ .

**Вывод:** на основе рассчитанных констант делается вывод об электрокаталитических способностях хлорида кобальта (II).

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Брайнина Х. З.* Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З. Брайнина. М. : Химия, 1972.

*Брайнина Х. З.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. М. : Химия, 1982.

*Будников Г. К.* Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. М. : Мир, 2003.

*Будников Г. К.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. М. : Бином : Лаборатория знаний, 2010.

*Васильев В. П.* Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 2 / В. П. Васильев. М. : Дрофа, 2003.

*Выдра Ф.* Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. М. : Мир, 1980.

*Камман К.* Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. М. : Мир, 1980.

*Кристиан Г.* Аналитическая химия: в 2 кн. / Г. Кристиан ; пер. А. Гармаша, Н. Колычевой и др. М. : Бином : Лаборатория знаний, 2013.

*Никольский Б. П.* Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. Л. : Химия, 1980.

*Кочеров В. И.* Инверсионная вольтамперометрия : учеб.-метод. пособие по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / [В. И. Кочеров, А. Н. Козицина и др.]. Екатеринбург : УрФУ, 2010.

*Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия: теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце. М. : Бином : Лаборатория знаний, 2010.

Электроаналитические методы / под ред. Ф. Шольца. М. : Бином : Лаборатория знаний, 2010.

Электрохимические методы анализа : учеб. пособие / [А. Н. Козицина, А. В. Иванова и др. ; под общ. ред А. И. Матерна] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017.

Учебное издание

Малахова Наталия Александровна  
Ивойлова Александра Всеволодовна  
Малышева Наталья Николаевна  
Сараева Светлана Юрьевна  
Охохонин Андрей Викторович

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *В. И. Попова*  
Корректор *В. И. Попова*  
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 03.07.19. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 7,5. Усл. печ. л. 9,3. Тираж 40 экз. Заказ 150.

Издательство Уральского университета.  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.  
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28  
E-mail: [rio.marina.ovechkina@mail.ru](mailto:rio.marina.ovechkina@mail.ru)

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



